Hermann Brenneis

UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM $CuO-P_2O_5-H_2O$ UND SEINEN REDUKTIONSPRODUKTEN

Frankfurt am Main 1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546412_0012

Untersuchungen am System $CuO - P_2O_5 - H_2O$ und seinen Reduktionsprodukten.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Hermann Brenneis
aus Dettingen/Main

1 9 6 2

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Gutachter (Referent): Prof. Dr. P. Royen

2. Gutachter (Korreferent): Prof. Dr. J. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 11. 1962.

Inhaltsangabe.

	Seite
Einleitung	6
I) Verwendete Apparaturen und Untersuchungsmethoden	8
1) Röntgenographische Untersuchungen	8
2) Thermogravimetrische Messungen	9
3) Differential-Thermo-Analyse (DTA)	9
4) Analytische Untersuchungsmethoden	10
a) Bestimmung des Kupfers	10
b) Bestimmung des Phosphors	11
5) Reduktionsapparatur	11
II) Untersuchungen innerhalb des Systems $CuO-P_2O_5-H_2O$	12
1) Literaturübersicht	12
2) Versuche zur Darstellung eines Cu-dihydrogen-phosphates	13
a) Literaturübersicht	13
b) Untersuchung der beim Eindampfen einer Lösung von 1 Mol CuO in 2 Mol H_3PO_4 ausfallenden Niederschläge	13
c) Darstellung einer Verbindung "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$"	15
d) Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen .	18
3) Darstellung von Cu-metaphosphat $Cu_2P_4O_{12}$	19
a) Literaturübersicht	19
b) Darstellung und Eigenschaften des Cu-tetrametaphosphates	20
c) Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen .	21
4) Cu-phosphate mit Cu/P-Verhältnissen zwischen 0,5 und 1	21
a) Literaturübersicht	21
b) Darstellung von Cu-phosphaten mit Cu/P-Verhältnissen zwischen 0,5 und 1	21
c) Erhitzen der Präparate auf höhere Temperaturen ..	22
d) Darstellung einer Verbindung "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" durch Erhitzen von "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$"	23
e) Darstellung der Verbindung "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" aus CuO und H_3PO_4	24
5) Darstellung des wasserhaltigen $CuHPO_4 \cdot H_2O$	25
a) Literaturübersicht	25
b) Darstellung und Eigenschaften des $CuHPO_4 \cdot H_2O$	25

Seite

c) Verhalten des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ beim Erhitzen 26

6) Darstellung des wasserfreien $CuHPO_4$ 27

a) Literaturübersicht 27

b) Darstellung und Eigenschaften des $CuHPO_4$ 27

c) Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen . 28

7) Darstellung der Cu-pyrophosphathydrate 29

a) Literaturübersicht 29

b) Darstellung des "$Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$" nach Hutter 30

c) Darstellung des $Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$ nach McCutcheon 31

d) Darstellung von kristallinen Cu-pyrophosphathydraten 32

8) Darstellung des wasserfreien Cu-pyrophosphates 34

a) Literaturübersicht 34

b) Darstellung des $Cu_2P_2O_7$ durch Glühen der amorphen Hydrate 34

c) Darstellung von $Cu_2P_2O_7$ durch Glühen der kristallinen Hydrate 35

d) Weitere Darstellungsmöglichkeiten für $Cu_2P_2O_7$ ... 35

9) Cu-phosphate mit Cu/P-Verhältnissen von 1,25 und 1,33 36

a) Literaturübersicht 36

10) Versuche zur Darstellung der neutralen Cu-orthophosphate $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ und $Cu_3(PO_4)_2$ 37

a) Literaturübersicht 37

b) Darstellung des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" nach Hutter 39

c) Verhalten des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" bei höheren Temperaturen 39

d) Verfahren zur Darstellung des wasserfreien $Cu_3(PO_4)_2$ 40

e) Bestimmung der genauen Zusammensetzung des $Cu_3(PO_4)_2$ durch röntgenographische Intensitätsmessungen 41

11) Darstellung der basischen Verbindungen $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ 45

a) Literaturübersicht 45

b) Darstellung des Libethenits 46

c) Vorgänge beim Erhitzen des Libethenits 46

d) Darstellung einer $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Tieftemperaturmodifikation 47

e) Darstellung der $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Hochtemperaturmodifikation 48

Seite

12) Die Verbindungen $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ 49

a) Literaturübersicht 49

b) Darstellungsmöglichkeit für das $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ 49

c) Darstellung des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ 50

13) Versuche zur Darstellung einer Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$ 51

a) Literaturübersicht 51

b) Versuche zur Darstellung einer Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$ 51

Abbildungen 1 bis 12 52

Diagramme 1 bis 15 56

III) Die Reduktion von Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$ mit Wasserstoff 66

1) Verbindungen innerhalb des Systems Kupfer-Phosphor 66

a) Literaturübersicht 66

b) Darstellung von Cu_3P und CuP_2 aus den Elementen 67

2) Der Verlauf der Reduktion von Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$ 68

a) Literaturübersicht 68

b) Allgemeines zu den Reduktionsversuchen und dem röntgenographischen Nachweis der dabei auftretenden Zwischenstufen 71

c) Reduktionsversuche (Tabellen 1 bis 6) 73

d) Darstellung von Cu_3P durch Reduktion 73

e) Versuche zur Darstellung von CuP_2 74

f) Darstellung von Gemischen aus Cu_3P und CuP_2 75

g) Analytische Untersuchungen 80

Zusammenfassung 81

Literaturangaben 82

Einleitung.

Im Anschluss an die Arbeiten von P. Royen und J. Korinth über die Reduktion von Verbindungen des Systems Fe_2O_3-P_2O_5 mit Wasserstoff [1-2] zu den betreffenden Phosphiden, schien es von Interesse, die gleichen Untersuchungen am System CuO-P_2O_5 durchzuführen, einerseits, um die Darstellungsmöglichkeiten der Cu-phosphide auf diesem Wege zu studieren, andrerseits, um gegebenenfalls Zwischenstufen bei der Reduktion röntgenographisch zu erfassen.

Kupfer-Phosphor-Verbindungen sind schon sehr lange bekannt. Ihre Darstellung erfolgte jedoch fast ausschliesslich durch Erhitzen von elementarem Cu und P in den entsprechenden Mischungsverhältnissen. Mit der Reduktion der drei Phosphate des Kupfers (Ortho-, Pyro- und Metaphosphat) zu Cu-phosphiden mit H_2 hat sich bisher nur Hutter [3] im Rahmen einer umfangreicheren Arbeit über die Einwirkung von H_2 auf Schwermetallphosphate beschäftigt. Seine Aussagen über die auftretenden Zwischenprodukte beruhen aber lediglich auf analytischen Untersuchungen (vgl. dazu Seite 68). Die Frage, ob noch analytisch nicht erfassbare Zwischenstufen existieren, lässt demnach eine röntgenographische Nachprüfung zweckmässig erscheinen.

Da in der Literatur bezüglich der Existenz verschiedener Cu-orthophosphate noch ziemliche Unklarheit herrscht, und die veröffentlichten Arbeiten sich teilweise widersprechen, wurde auch das System CuO-P_2O_5-H_2O näher untersucht, besonders bei höheren Temperaturen. Dabei erwies sich die röntgenographische Untersuchungsmethode als wichtiges Hilfsmittel. Thermogravimetrische Messungen und die Differential-Thermo-Analyse (DTA) dienten als wertvolle Ergänzung.

Bei diesen Untersuchungen konnten einige Verbindungen neu aufgefunden und durch ihre Röntgendiagramme und sonstigen Eigenschaften charakterisiert werden. Auch für die schon bekann-

ten Cu-phosphate wurden die röntgenographischen Daten ermittelt, da sich in der Literatur meist keine Angaben hierüber finden (lediglich für das Cu-tetrametaphosphat wurden von Andress [4] ein Strichdiagramm und für den Libethenit ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$) von Hanawalt [5] d- und I-Werte veröffentlicht). Die Diagramme sind auf den Seiten 56 bis 65 zusammengefasst (Diagramme 1 bis 15).

Da die Röntgendiagramme alle sehr linienreich sind, wurden nur die d- und I-Werte der entsprechenden Reflexe angegeben; eine Indizierung war nicht möglich. Dieser Linienreichtum deutet auf niedrigsymmetrische Kristallklassen und komplizierte Strukturen der Elementarzellen hin. Versuche zur Herstellung genügend grosser Einkristalle zwecks Feststellung der Kristallklassen bzw. Raumgruppen blieben erfolglos.

Eine ausführliche Literaturübersicht wird in Abschnitt II (Seite 12) gegeben.

I) Verwendete Apparaturen und Untersuchungsmethoden.

1) Röntgenographische Untersuchungen.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Kristalloflex II der Siemens-Reiniger-Werke mit Glättungszusatz und elektronischem Röhrenstromkonstanthalter benutzt. Die Mehrzahl der Diagramme wurde mit einem Zählrohr-Interferrenz-Goniometer nach Prof. Berthold aufgenommen. Für genauere Messungen stand die entsprechende Messanordnung der Firma Siemens & Halske zur Verfügung, einschliesslich des Strahlungsmessschrankes GS-DMZ. Zur Registrierung der Diagramme fand der "elektronische Kompensograph" der gleichen Firma Verwendung. Als Strahlung diente Co-K_α-Strahlung mit Eisenfilter.

Die Lage der Interferrenzlinien (d-Werte) wurde mit einem Au-Eichpräparat korrigiert. Die Intensitäten (I-Werte) konnten am Kompensographen direkt abgelesen und bestimmt werden. Die Intensität des Hauptreflexes wurde immer gleich 100 gesetzt. Sehr intensitätsschwache Linien wurden nicht ausgewertet.

Die angegebenen d- und I-Werte sind jeweils die Mittelwerte aus drei verschiedenen Diagrammen der gleichen Substanz. Die Aufnahmegeschwindigkeit betrug stets $1/8^{o}$ pro min, die Papiergeschwindigkeit 5 mm/min. Die in den Diagrammen angeführten d-Werte sind unter Verwendung von λ= 1,7889 Å berechnet.

Die Präparation erfolgte durch Aufstreichen der feingepulverten Substanzen mit einem Bindemittel (Lösung von "UHU" in Äthanol) auf mikroskopische Deckgläser der Grösse 20 x 20 mm^2. Bei Messungen auf dem Siemens-Goniometer wurde das zu untersuchende Pulver in einen auf einer Glasplatte aufgeklebten, rund 1 mm starken Plexiglasrahmen eingedrückt, so dass es ebenfalls eine Fläche von 20 x 20 mm^2 bedeckte. Zuvor musste jedoch mit nicht zerkleinertem Material sichergestellt werden, dass beim Zerreiben im Mörser weder eine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung noch der Struktur der Substanzen auftritt (vgl. dazu Glemser [6] und Seite 18).

2) Thermogravimetrische Messungen.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage der Firma "Linseis Prüfgerätebau" durchgeführt. Die Messungen wurden im Stickstoffstrom vorgenommen, um die entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte sofort zu entfernen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug stets 10°/min. Die Diagramme sind auf Seite 52 zusammengestellt (Abb. 1 - 3).

Die Eichung der Schreiberbreite in % Gewichtsverlust geschah durch genaue Ein- und Auswaage der untersuchten Substanzen.

3) Differential-Thermo-Analyse (DTA).

Die Differential-Thermo-Analysen (DTA) wurden gleichfalls mit einer Apparatur der Firma Linseis durchgeführt. Es wurde der Universalmesskopf nach Dr. Linseis verwendet, bei dem die Differential-Thermoelemente und ein Thermoelement zur Messung der Ofentemperatur in 2 Keramikstäben untergebracht sind. Die Lötstellen der Differential-Thermoelemente ragen aus den Keramikstäben heraus und sind in Bohrungen von kleinen, aufgesteckten Pt-Tiegeln eingeführt, die die Probensubstanzen enthalten.

Verwendet wurden stets Platinrhodium/Platin-Thermoelemente. Die Substanzproben wurden mit einer Geschwindigkeit von 18° pro min aufgeheizt und die auftretenden thermischen Effekte gegenüber Al_2O_3 als indifferenter Vergleichssubstanz registriert. Die Messungen erfolgten ebenfalls im N_2-Strom. Die Proben müssen genügend fein gepulvert sein, um gut erkennbare thermische Effekte zu liefern.

Zu den auf den Seiten 53 bis 55 zusammengefassten DTA-Diagrammen sei bemerkt, dass die hier verwendete DTA-Apparatur besonders für Messungen in höheren Temperaturbereichen geeignet ist. Bei Temperaturen unterhalb 400° waren bei den eingesetzten Substanzen die Temperaturangaben der auftretenden thermischen Effekte nicht mehr ausreichend genau.

In den Abbildungen 4 bis 12 sind die exothermen Effekte

nach oben, die endothermen Reaktionen nach unten auf der Ordinate aufgetragen. Erfahrungsgemäss kann man den Beginn des thermischen Effektes nur angenähert mit der Temperatur des Reaktionsbeginns gleichsetzen.

Die bei niedrigen Temperaturen manchmal auftretende leichte Krümmung der Basislinie ist eine Folge der relativ hohen Aufheizgeschwindigkeit, bei der die Einstellung einer konstanten Temperaturdifferenz zwischen den Vergleichsproben erst bei etwa 400° erreicht wird. Die leichte Veränderung der Basislinie im Anschluss an die thermischen Reaktionen ist eine unvermeidliche Folge der dabei stattfindenden Änderung der thermischen Bedingungen, denn die Untersuchungssubstanzen andern während des Versuchs nicht nur ihr Gewicht, sondern auch ihre Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit (vgl. dazu auch die methodisch-kritische Darstellung der DTA von H. Lehmann [7]).

4) Analytische Untersuchungsmethoden.

a) Bestimmung des Kupfers: Die Bestimmung des Cu erfolgte bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Analysen elektrolytisch aus HNO_3- bzw. H_2SO_4-saurer Lösung. Die Substanzen wurden, soweit sie kein Metaphosphat enthielten, in 10 ml HNO_3 (1:1) gelöst und 2 Stunden in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas auf dem Wasserbad erhitzt, um etwa vorhandenes Pyrophosphat oder Phosphid in Orthophosphat überzuführen. Dann wurde mit 2n NH_3 neutralisiert und mit 5 ml konz. HNO_3 angesäuert. Nach Zugabe einer Spur $KClO_3$ und einer Spatelspitze Harnstoff wurde auf 100 ml verdünnt und das Cu unter mechanischem Rühren mit 6 A elektrolytisch an einer Pt-Kathode abgeschieden. Nach dem Abspülen der Kathode mit Methanol wurde bei 90° getrocknet und das Cu ausgewogen (vgl. Willard-Furman [8], Seite 348).

Enthielt die Probe grössere Mengen von Metaphosphat, so musste die Substanz in 10 ml heisser konz. H_2SO_4 gelöst werden, da das Cu-metaphosphat in HNO_3 nicht löslich ist. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 50 ml H_2O verdünnt und unter Zusatz von 5 ml HNO_3 wie oben weiterbehandelt (Wasserbad).

b) Bestimmung des Phosphors: Nach der elektrolytischen Abscheidung des Cu wurde im Elektrolyten das Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat in der Hitze gefällt und über Nacht stehen gelassen. Der kristalline Niederschlag wird dann durch einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt und nach zweistündigem Glühen bei 980° als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen (vgl. Müller [9], Seite 341).

5) Reduktionsapparatur.

Zur Durchführung der Reduktionen wurde die von J. Korinth beschriebene Reduktionsapparatur [10] ohne wesentliche Abänderungen übernommen. Die Reduktion erfolgte mit Elektrolytwasserstoff, dessen geringe Verunreinigungen beseitigt werden mussten. Zu diesem Zweck wurde das H_2 unter einem Druck von 5 atü durch einen mit Aktivkohle gefüllten Druckadsorber geleitet und anschliessend entspannt. Eine mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche diente als Überdruckventil. Noch vorhandene Spuren von O_2 wurden in einem elektrisch geheizten Ofen bei ~150° an einem Palladiumasbestkontakt zu H_2O umgesetzt, das in einem nachgeschalteten Trockenturm mit P_4O_{10} entfernt wurde. Die Kontrolle des Gasstromes geschah durch einen Strömungsmesser.

Die Reduktion der verschiedenen Substanzen erfolgte in einem elektrischen Rohrofen, dessen Temperatur mit einem Kleinregler der Firma Hartmann & Braun auf ± 2° konstant gehalten werden konnte. Als Verbrennungsrohr diente ein Quarzgutrohr, in einigen Fallen ein Quarzglasrohr. Die Proben befanden sich in einem Porzellan-, bei höheren Temperaturen in einem Quarzschiffchen, das nach Beendigung des Versuchs mit einem Draht aus dem heissen Teil des Rohres in eine Zone gezogen wurde, die durch einen mit Trockeneis gefüllten Cu-Mantel gekühlt werden konnte. Die durchströmende Gasmenge wurde mit einer Gasuhr gemessen. Ausserdem konnte zur Bestimmung der bei der Reduktion entstehenden H_2O-Menge ein U-Rohr mit einer P_4O_{10}/Asbestpulverfüllung zwischengeschaltet werden.

II) Untersuchungen innerhalb des Systems CuO - P_2O_5 - H_2O.

1) Literaturübersicht.

Über die Untersuchung von Verbindungen im System CuO-P_2O_5 liegen mehrere Veröffentlichungen aus dem vorigen Jahrhundert vor, die im Laufe dieser Arbeit noch angeführt werden. Sie enthalten aber in Anbetracht der verwendeten Analysenmethoden, der begrenzten experimentellen Möglichkeiten und der strukturellen Anschauungen jener Zeit Widersprüche und Fehler.

Nachdem um das Jahr 1930 Ephraim und Rosetti [11] bzw. Basset und Bedwell [12] sich in zwei Arbeiten mit den Darstellungsmöglichkeiten einiger Cu-orthophosphate beschäftigt hatten, befassten sich erst in neuerer Zeit wieder einige Autoren systematisch mit dem System CuO-P_2O_5-H_2O, so besonders Guerin und Mitarbeiter [13-15].

Diese Autoren beschranken sich hauptsächlich auf analytische Nachweismethoden für die Existenz der von ihnen beschriebenen Verbindungen. Lediglich Guerin verwendet daneben auch

Cu/P	bisher beschriebene Verbindungen	bisher nicht beschriebene Verbindungen
0,5	$Cu(H_2PO_4)_2$ $Cu_2P_4O_{12}$	"$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$"
0,75		"$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$"
1,0	$CuHPO_4 \cdot H_2O$ $Cu_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ $Cu_2P_2O_7$	$CuHPO_4$ "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (I) "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (II)
1,5	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$Cu_3(PO_4)_2$
2,0	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Tieftemperaturmodifikation
2,5	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$
3,0	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	"$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$"

die Restmethode von Schreinemakers [16] zur Untersuchung der Bodenkörper. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in den folgenden Abschnitten mitbesprochen.

In der vorstehenden Tabelle sind die wichtigsten der bisher bekannten (wegen der vollständigen Übersicht vgl. Gmelin [17], Seite 920) und die in dieser Arbeit neu aufgefundenen Verbindungen innerhalb des Systems $CuO-P_2O_5-H_2O$ kurz angeführt.

2) Versuche zur Darstellung eines Cu-dihydrogenphosphates.

a) Literaturübersicht: Ein Cu-phosphat der Zusammensetzung $Cu(H_2PO_4)_2$ wurde erstmals von Guerin [13] beschrieben, der es in Form grosser, hellgrüner Tafeln isolierte. Guerin schreibt in dieser Arbeit wörtlich:

"Dans le cadre d'une étude du système P_2O_5-OCu-OH_2, comparable à celle effectuée sur les arséniates de cuivre, nous avons isolé un nouveau sel: le phosphate monocuprique: $(PO_4H_2)_2Cu$, très facilement hydrolysable ....."

Bestatigende Analysendaten werden von ihm nicht vorgelegt. Die Verbindung soll nach Guerin [14] in Berührung mit stark sauren H_3PO_4-Lösungen beständig sein. Auf welche Weise aber die Reindarstellung möglich war, wird nicht beschrieben.

Thilo [18] konnte später bei einer Untersuchung der sauren Cu-phosphate ein Dihydrogenmonophosphat des Kupfers nicht auffinden. Er berichtet, dass bei der Einwirkung von H_3PO_4 auf CuO auch bei grossem H_3PO_4-Überschuss immer nur kristalline Phasen entstehen, deren Röntgendiagramme sehr ähnlich dem des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ sind, die aber stets noch überschüssige H_3PO_4 und wechselnde Mengen Wasser enthalten.

b) Untersuchung der beim Eindampfen einer Lösung von 1 Mol CuO in 2 Mol Phosphorsaure ausfallenden Niederschlage: Zur naheren Untersuchung der Existenzmöglichkeit des $Cu(H_2PO_4)_2$ wurde 0,1 Mol CuO (dargestellt nach Ruer [19] durch Erhitzen von $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ - p.a. Merck - auf 850°) langsam und portionsweise in einer Mischung aus 0,2 Mol 89 %iger H_3PO_4

(reinst; Merck - genaue Bestimmung durch Analyse) und 80 ml H_2O in der Kälte gelöst. Man erhält anfangs eine blaue Lösung, erst beim Eintragen der letzten Portionen fällt ein blaues Salz aus, besonders wenn die Lösung auf etwa 100° erwärmt wird.

Der durch Filtration abgetrennte und kurze Zeit bei 100° getrocknete Niederschlag zeigt die Reflexe des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ (siehe Seite 25), soll jedoch nach Thilo l.c. die mittlere Zusammensetzung $3(CuHPO_4 \cdot H_2O) \cdot H_3PO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ besitzen (vermutlich soll diese Formel aber nicht die Zusammensetzung einer einheitlichen Phase angeben, sondern nur die Verunreinigung von $CuHPO_4 \cdot H_2O$ mit H_3PO_4 und H_2O, worauf auch die Ähnlichkeit des Röntgendiagrammes mit dem des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ hindeutet). Der Niederschlag ist hygroskopisch und wird beim Erhitzen auf 120° teilweise grün. Im Röntgendiagramm treten dann neben den Reflexen des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ noch weitere Linien auf, die sich dem wasserfreien $CuHPO_4$ zuordnen lassen (siehe Seite 27). Der Farbwechsel von Blau nach Grün ist daher auf einen Kristallwasserverlust zurückzuführen. Wie eine Analyse zeigt, besteht dieser Niederschlag praktisch aus reinem $CuHPO_4 \cdot H_2O$.

Beim langsamen Einengen des blauen Filtrats entstehen dunkelblaue Niederschläge, die sich durch Filtration abtrennen lassen. Sie wurden mit wenig H_2O und Methanol gewaschen und 2 Stunden bei 70° im Trockenofen getrocknet. Die Analysen dieser Substanzen deuten auf einen kontinuierlichen Übergang des Cu/P-Verhältnisses der Bodenkörper von 1 (entspricht dem $CuHPO_4 \cdot H_2O$) nach 0,7 hin (0,75 entspricht der von Thilo angegebenen Formulierung - siehe oben). Dabei fällt am Anfang praktisch reines $CuHPO_4 \cdot H_2O$ aus, während die später ausfallenden Niederschläge einen immer grösser werdenden H_3PO_4-Überschuss enthalten, entsprechend der wachsenden H_3PO_4-Konzentration der Lösung. Beim Eindampfen entsteht also kein einheitliches Produkt, sondern $CuHPO_4 \cdot H_2O$-Fällungen mit verschieden grossen H_3PO_4-Überschüssen.

Trotz des H_3PO_4-Überschusses zeigen diese Substanzen alle im wesentlichen das gleiche Diagramm wie das $CuHPO_4 \cdot H_2O$, was auch Thilo l.c. feststellt. Lediglich die Intensitätsverhältnisse sind etwas verschieden.

Beim Erhitzen auf 120° bilden sich grüne Salze, die aber nur stark verwaschene Diagramme zeigen. Bei Temperaturen oberhalb 200° entstehen dann $Cu_2P_2O_7$ bzw. wegen der überschüssigen H_3PO_4 Gemische von Cu-pyro- und Cu-metaphosphat:

$$2\ CuHPO_4 \longrightarrow Cu_2P_2O_7 + H_2O \qquad (1)$$

$$Cu_2P_2O_7 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Cu_2P_4O_{12} + 3\ H_2O \qquad (2)$$

Engt man ein Gemisch aus 0,1 Mol CuO und 0,2 Mol H_3PO_4 bei 70° zur Trockne ein, so erhält man eine blaue Paste, die schwach die Reflexe des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ erkennen lässt. Wie oben gezeigt wurde, handelt es sich hierbei um $CuHPO_4 \cdot H_2O$ mit verschieden grossem, von der kristallinen Masse eingeschlossenen H_3PO_4-Überschuss. Ausserdem liegt noch f r e i e H_3PO_4 vor, welche die teigige Konsistenz der Substanz verursacht.

Erhitzt man etwa 10 Stunden auf 110°, so wird die Substanz grün, bleibt aber teigig und durch die Anwesenheit der freien Phosphorsäure stark hygroskopisch. Das Röntgendiagramm zeigt nur stark verwaschene Reflexe, die sich dem auf Seite 23 beschriebenen Pyrophosphat zuordnen lassen.

War die Erhitzungsdauer nur kurz, d.h. etwa 1 - 2 Stunden, so konnte man rein optisch noch verschiedene Übergangsstufen wahrnehmen, erkennbar an den verschiedenen Farbnuancen innerhalb des Gemisches. So traten z.B. grüne, mit dem anderen Bodenkörper stark verfilzte Nadeln auf. Eine Isolierung dieser Übergangsstufen war daher nicht möglich.

Bei 150° treten dann schon die Linien des $Cu_2P_2O_7$ hervor, während beim Erhitzen auf 400° Cu-metaphosphat entsteht.

Ein definiertes Cu-dihydrogenphosphat war also auf diese Weise nicht herstellbar.

c) Darstellung einer Verbindung "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$":

Erhitzt man in einem Porzellanmörser die beim Einengen eines Gemisches von 0,1 Mol CuO mit 0,2 Mol H_3PO_4 erhaltene blaue Paste 120 h auf 70°, wobei man das Produkt mehrmals gut homogenisiert, so entsteht ein blaues Pulver, das zwar noch hygroskopisch ist, aber keine teigige Konsistenz mehr besitzt; freie

H_3PO_4 liegt also nicht mehr in grösserer Menge vor. Die Substanz zeigt ein charakteristisches Diagramm (siehe Seite 18).

Die Analyse der 24 Stunden über H_2SO_4 im Exikator getrockneten Substanz ergibt folgende Werte:

CuO	30,4 %	30,5 %	30,2 %	30,3 %	30,3 %	30,4 %
P_2O_5	54,0 %	54,2 %	54,0 %	54,0 %	53,9 %	54,1 %
H_2O	15,6 %	15,3 %	15,8 %	15,7 %	15,8 %	15,5 %
Cu/P	0,50	0,51	0,49	0,49	0,50	0,49
xH_2O	2,28	2,22	2,30	2,29	2,30	2,26

xH_2O = Mol H_2O pro Formeleinheit

Der Wassergehalt wurde hierbei als Rest zu 100 % berechnet, da beim Erhitzen auf 870° (bei dieser Temperatur wurde der H_2O-Gehalt der übrigen Verbindungen bestimmt) teilweise HPO_3 entweicht und daher zu grosse H_2O-Werte vorgetäuscht werden.

Die gefundenen Werte für die drei Komponenten stimmen rein summenmässig mit einer Verbindung der Zusammensetzung $CuO \cdot P_2O_5 \cdot xH_2O$ $(2,2 < x < 2,3)$ überein, was einem Dihydrogenphosphat "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot (2,2 - 2,3)H_2O$" entsprechen würde. Die Anführungszeichen sollen andeuten, dass diese Formulierung als Behelf gedacht ist und nichts über den tatsächlichen Bau der Verbindung aussagt. Besonders die Formulierung des Hydratwassers erscheint problematisch (siehe unten). Eine genaue Aufklärung kann nur eine IR-Untersuchung oder eine Röntgenstrukturanalyse geben. Die Verbindung soll daher im folgenden als "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" bezeichnet werden.

Der analytisch gefundene H_2O-Gehalt ist zwar schwankend, doch lagen alle Werte, trotz unterschiedlicher Temperdauer, zwischen den oben angegebenen Grenzen. Bei kurzen Temperzeiten enthielten die Substanzen einen grösseren H_2O-Gehalt, es lag dann aber noch teilweise $CuHPO_4 \cdot H_2O$ vor, wie es das Röntgendiagramm bewies. Bei zu langen Temperzeiten (> 200 h) entsteht dagegen eine grüne Verbindung, die ein neues Röntgendiagramm zeigt (siehe unten). Daher muss man bei der Herstellung der Verbindung "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" die erforderliche Temperdauer stets mittels röntgenographischer Kontrolldiagramme ermitteln.

Eine ähnliche Problematik bezüglich des Kristallwassergehaltes wird auch beim Libethenit ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$) beobachtet, wo statt 1 H_2O, entsprechend 2 OH-Gruppen, 1,2 H_2O analytisch gefunden werden (siehe Seite 46).

Der Nachweis der Art der Wasserbindung (OH-Gruppe, Hydratwasser, H_3O^+-Gruppe, adsorptiv gebundenes H_2O) und damit die Festlegung des Typs der obigen Verbindung war mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Es ist beabsichtigt, in Fortsetzung dieser Arbeit eine eingehende infrarotspektroskopische Untersuchung vorzunehmen.

Auch der Versuch, eventuell vorhandenes Kapillarwasser mit Aceton zu entfernen (vgl. Willstätter [20]), führte zu keinem Erfolg. Trotz sorgfältiger Trocknung des verwendeten Acetons erfolgte hierbei eine teilweise "Hydrolyse" der Substanz zu $CuHPO_4 \cdot H_2O$ (nachweisbar durch das Röntgendiagramm). Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass ein Teil des analytisch gefundenen H_2O (nämlich 0,2 - 0,3 H_2O) nur adsorptiv festgehalten wird und beim Waschen mit Aceton eine teilweise Hydrolyse der Substanz bewirkt. Allerdings kann bei der Acetontrocknung auch Hydratwasser entfernt werden (vgl. Willstätter l.c.), so dass dieses Verfahren keine sichere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen adsorptiv gebundenem Wasser und Hydratwasser zulässt.

Eine Differential-Thermo-Analyse war nicht durchführbar, da die thermischen Effekte bei zu tiefer Temperatur ablaufen, und die Präparate nicht genügend fein zerkleinert werden konnten, ohne dass eine teilweise Umwandlung in $CuHPO_4 \cdot H_2O$ stattfand (siehe unten). Feines Pulvern ist aber für die Durchführung einer DTA unbedingt erforderlich.

Das blaue "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" ist leicht löslich in verdünnten Sauren und in NH_3. In kaltem Wasser hydrolysiert es sofort zu $CuHPO_4 \cdot H_2O$, das beim Kochen in $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ (Libethenit) übergeht (vgl. Seite 18 und 26). Die Bildung von Libethenit als Endprodukt der Hydrolyse beweist gleichzeitig die Orthophosphatnatur der Ausgangssubstanz. Bei Pyrophosphaten entsteht als Hydrolysenprodukt, wie auf Seite 24 gezeigt wird, immer ein Cu-pyrophosphathydrat.

Das "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" zeigt ein charakteristisches Röntgendiagramm (Diagramm 1). Bei der Präparation darf das Produkt jedoch nicht im Mörser zerrieben werden, sondern es muss ohne weiteres Zerkleinern in den Plexiglasrahmen eingestrichen werden. Textureffekte konnten nicht beobachtet werden, die Primärteilchen waren also schon genügend klein.

Wird die Substanz im Mörser zerrieben, so wird sie feucht, und im Röntgendiagramm treten neben den Linien des "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" wieder die Reflexe des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ auf. Im Extremfall kann man auf diese Weise die gesammte Substanz in $CuHPO_4 \cdot H_2O$ überführen. Diese Umwandlung beruht auf einer Hydrolyse des "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" gemäss:

$$\text{"}Cu(H_2PO_4)_2 \cdot 0{,}25H_2O\text{"} + 0{,}75H_2O \longrightarrow CuHPO_4 \cdot H_2O + H_3PO_4 \quad (3)$$

Die zu einer vollständigen Umsetzung benötigten 0,75 H_2O müssen der Luftfeuchtigkeit entnommen werden. Dies ist ohne weiteres möglich, da bei vielen Substanzen das Zerreiben mit einer aussergewöhnlichen Erhöhung der Reaktionsfähigkeit und des Adsorptionsvermögens für Feuchtigkeit einhergeht (vgl. Lux [21], Seite 149). Ausserdem ist die bei der Hydrolyse entstehende H_3PO_4 stark hygroskopisch. Auch beim Stehen an der Luft findet eine langsame Hydrolyse statt.

Durch Tempern des zerriebenen Produktes bei 70° kann die Hydrolyse wieder rückgängig gemacht werden.

d) Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen: Bringt man das "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" mehrere Stunden auf 120° oder rund 50 h auf 80°, so entsteht ein hellgrünes Produkt, das ein charakteristisches Röntgendiagramm zeigt. Diese Substanz kann, wie auf Seite 23 gezeigt wird, als "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" formuliert und ihre Entstehung durch Gleichung (4) wiedergegeben werden:

$$6\ \text{"}Cu(H_2PO_4)_2 \cdot 0{,}25H_2O\text{"} \longrightarrow \text{"}3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7\text{"} + 2\ H_4P_2O_7 + 7{,}5\ H_2O \quad (4)$$

Das Produkt ist stark hygroskopisch und besitzt eine teigige Konsistenz. Diese Eigenschaften beruhen auf der Anwesenheit der freien $H_4P_2O_7$, die sich als solche nachweisen lasst, indem

man die Substanz mit wenig H_2O und anschliessend mit Methanol gut auswäscht und die erhaltene Waschflüssigkeit in der Hitze mit $CuSO_4$ versetzt. Es entsteht dabei ein Cu-pyrophosphathydrat, das sich mittels seines Röntgendiagrammes identifizieren lässt (siehe Seite 33). Würde es sich um Orthophosphorsäure handeln, so entstünde unter diesen Bedingungen der Libethenit (siehe Seite 17 und 45). Bei diesem Waschvorgang ändert sich das Diagramm der grünen Substanz nicht; die Verbindung selbst wird also noch nicht hydrolysiert.

Beim langsamen Erhitzen von "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" lässt sich eine Zwischenverbindung - eventuell ein wasserfreies Dihydrogenphosphat $Cu(H_2PO_4)_2$ - röntgenographisch nicht nachweisen. Beim Erhitzen bis auf 430° entsteht das Cu-tetrametaphosphat, doch entweicht dabei sehr leicht HPO_3 (da sich intermediär freie $H_4P_2O_7$ bildet - siehe Gleichung 4), so dass man normalerweise ein Gemisch von Cu-metaphosphat mit einigen Prozenten $Cu_2P_2O_7$ erhält, wie das Röntgendiagramm zeigt. Die Darstellung von reinem Cu-metaphosphat war daher auf diesem Wege nicht möglich.

3) Darstellung von Cu-metaphosphat: $Cu_2P_4O_{12}$.

a) Literaturübersicht: Das Cu-metaphosphat wurde zuerst von Maddrell [22] und Fleitmann [23] hergestellt, durch Auflösen von Cu-nitrat in der entsprechenden Menge H_3PO_4, Eindampfen und langsamen Erhitzen auf 316°. Später beschäftigten sich besonders Warschauer [24] und Glatzel [25] und in neuerer Zeit hauptsächlich Thilo [18), 26] und Andress [4] mit den Darstellungsbedingungen und Eigenschaften dieser Verbindung.

Die Formulierung $Cu_2P_4O_{12}$ für das Cu-metaphosphat wurde gewählt, da es sich hier um ein aus vier einfachen PO_3^--Metaphosphationen bestehendes ringförmiges Anion handelt, wie sich aus kryoskopischen Messungen von Nylen [27] und neuerdings aus ramanspektroskopischen Aufnahmen von Steger und Simon [28-29] ergeben hat.

b) Darstellung und Eigenschaften des Cu-tetrametaphosphates:
Die Darstellung des hier verwendeten Cu-metaphosphates erfolgte nach der Methode von Thilo [26]:

0,1 Mol CuO wird in einem Porzellantiegel (Pt kann nicht verwendet werden, da es von HPO_3 stark angegriffen wird) in 0,21 Mol 50 %iger H_3PO_4 portionsweise eingetragen, wobei man eine blaue Lösung erhalt. Der H_3PO_4-Überschuss ist notwendig, da sonst das entstehende Cu-metaphosphat noch Pyrophosphat enthält (siehe Seite 19). Beim Erhitzen auf etwa 100° bildet sich eine hellblaue Paste, die über Nacht stehen gelassen wird. Man steigert dann die Temperatur langsam über mehrere Stunden auf 430° und belässt die Substanz einige Zeit bei dieser Temperatur. Es entsteht so eine hellgrüne Masse, die fein gepulvert und mit heissem Wasser so lange gewaschen wird, bis das Waschwasser neutral abläuft. Getrocknet wird bei 110°. Da der Porzellantiegel von der H_3PO_4 angegriffen wird, wurde die am Tiegel festhaftende Schicht des $Cu_2P_4O_{12}$ verworfen.

Das auf diese Weise erhaltene Metaphosphat soll nach Andress l.c. noch Pyrophosphat enthalten. Er gibt daher eine Darstellungsmethode an, die von Cu-nitrat und einem etwas grösseren Überschuss an H_3PO_4 ausgeht, sonst aber nur wenig von der Vorschrift von Thilo abweicht.

Das Röntgendiagramm zeigte jedoch, dass die Produkte nach beiden Darstellungsverfahren noch $Cu_2P_2O_7$ enthielten. Um zu einem reineren Produkt zu kommen, empfiehlt es sich, die feingepulverten Substanzen einige Minuten mit 2n HNO_3 zu kochen und dann gut säurefrei zu waschen. In der 2n HNO_3 löst sich nur das $Cu_2P_2O_7$, nicht aber das $Cu_2P_4O_{12}$. Das Metaphosphat ist dann praktisch frei von $Cu_2P_2O_7$, wie es das in Diagramm 2 angegebene Röntgendiagramm zeigt. Es ist in guter Übereinstimmung mit dem von Andress l.c. veröffentlichten Diagramm.

Auch die in nachfolgender Tabelle angegebenen Analysenwerte zeigen, dass das so erhaltene $Cu_2P_4O_{12}$ praktisch frei von Pyrophosphat ist:

	berechnet für $Cu_2P_4O_{12}$	gefunden	
CuO	35,92 %	35,93 %	35,89 %
P_2O_5	64,08 %	64,1 %	64,1 %

Das Cu-tetrametaphosphat fällt bei dieser Darstellungsmethode als feines, kristallines Pulver von hellgrüner Farbe an. Es ist in Wasser und in den meisten Säuren unlöslich, leicht löslich jedoch in heisser, konzentrierter H_2SO_4. Auch in NH_3 ist es etwas löslich.

c) Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen: Bei Temperaturen oberhalb 450° sollen nach Thilo [26] aus dem Cu-tetrametaphosphat undefinierte Polyphosphate entstehen. Das Röntgendiagramm eines Praparates, das 5 Stunden bei 870° getempert war, zeigte allerdings keine Veränderungen. Das Kristallgitter ändert sich also bei höheren Temperaturen nicht. Auch die DTA zeigte keinerlei thermische Effekte. Der Fp. liegt bei 1000°.

4) Cu-phosphate mit Cu/P-Verhaltnissen zwischen 0,5 und 1.

a) Literaturübersicht: Verbindungen dieser Zusammensetzung werden in der Literatur nicht beschrieben. Wie aus den Untersuchungen auf Seite 14 hervorgeht, ist das $CuHPO_4 \cdot H_2O$ aber in der Lage, überschüssige H_3PO_4 aufzunehmen, ohne dass sich das Röntgendiagramm anfangs wesentlich ändert.

b) Darstellung von Cu-phosphaten mit Cu/P-Verhältnissen zwischen 0,5 und 1: Zur naheren Untersuchung dieses Verhaltens wurden Proben von CuO und H_3PO_4 bei 60° zur Trockne eingeengt, wobei die H_3PO_4 in wechselndem Überschuss gegenüber dem molaren Verhaltnis von 1:1 vorlag. Man erhalt stets dunkelblaue Substanzen, die hygroskopisch sind. Ihre Diagramme sind praktisch identisch und entsprechen dem des $CuHPO_4 \cdot H_2O$. Lediglich die Intensitätsverhaltnisse ändern sich in geringem Masse. Man muss daner annehmen, dass die überschüssige H_3PO_4 nur adsorptiv gebunden vorliegt ("Kapillar-H_3PO_4"), was auch die

Hygroskopizität dieser Substanzen erklaren würde.

Erst nach etwa 40-stündigem Tempern dieser Praparate an der Luft bei 70° entstehen teilweise neue Reflexe, die sich dem auf Seite 15 beschriebenen "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" zuordnen lassen. Man erhält hier stets Gemische aus $CuHPO_4 \cdot H_2O$ und "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$". Andere Diagramme treten bei keinem Cu/P-Mischungsverhältnis zwischen 0,5 und 1 auf.

Diese nachgetemperten Substanzen sind nur noch schwach hygroskopisch, enthalten also kaum noch ungebundene H_3PO_4. Beim Zerkleinern im Mörser werden auch hier die Präparate wieder feucht. Im Röntgendiagramm findet man dann nur noch die Linien des $CuHPO_4 \cdot H_2O$: das "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" hydrolysiert zu $CuHPO_4 \cdot H_2O$, wobei freie H_3PO_4 entsteht (vgl. Seite 18).

c) Erhitzen der Präparate auf höhere Temperaturen: Bei längerem Erhitzen dieser dunkelblauen Substanzen auf 120° entstehen jeweils grüne Verbindungen, die bei Cu/P-Verhaltnissen oberhalb 0,7 nur schwach, unterhalb 0,7 aber stark hygroskopisch sind; hier liegt also wieder freie H_3PO_4 bzw. $H_4P_2O_7$ vor. Die dabei auftretenden Diagramme sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Präp.	Cu/P	auftretende Diagramme
1	1,0	reines $CuHPO_4$-Diagramm
2	0,90	$CuHPO_4$ (schwach) + $Cu_2P_2O_7$ (verbreitert)
3	0,85	" " " "
4	0,80	$Cu_2P_2O_7$ + "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$"
5	0,75	"$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$"
6	0,70	"
7	0,65	"
8	0,60	"
9	0,50	"

Da die Praparate 5 bis 9 das Diagramm des auf Seite 23 beschriebenen "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass es sich in beiden Fällen um eine Verbindung mit einem Cu/P-Verhältnis von 0,75 handelt.

Beim Erhitzen auf 450° entstehen Gemische aus Cu-pyrophosphat und Cu-metaphosphat (siehe Gleichung 1 und 2, Seite 15).

d) Darstellung einer Verbindung "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" durch Erhitzen von "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$":

Die beim Erhitzen von "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$" auf 120° erhaltene grüne Substanz wird mit wenig H_2O angefeuchtet und mit Methanol gut ausgewaschen. In der Waschflussigkeit lässt sich dann Pyrophosphorsäure nachweisen (siehe Seite 19).

Als Rückstand bleibt ein hellgrünes Pulver, das bei 110° getrocknet wird und nur noch schwach hygroskopisch ist. Seine Entstehung beschreibt Gleichung 4, Seite 18. Es zeigt ein charakteristisches Rontgendiagramm (Diagramm 3). Die Analysenwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

CuO	43,9 %	43,8 %	43,8 %	43,7 %
P_2O_5	52,9 %	52,9 %	52,8 %	52,9 %
H_2O	3,2 %	3,3 %	3,4 %	3,4 %
Cu/P	0,75	0,74	0,75	0,74
xH_2O	0,97	1,0	1,04	1,04

Der H_2O-Gehalt wurde auch hier als Rest zu 100 % berechnet, da beim Erhitzen auf 870° Metaphosphorsäure entweicht.

Die gefundenen Werte stimmen rein summenmässig mit einer Verbindung der Zusammensetzung $3CuO \cdot 2P_2O_5 \cdot H_2O$ überein, was einem Pyrophosphat "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" entsprechen würde.

Stattdessen ist selbstverstandlich auch die Formulierung "$Cu_2P_2O_7 \cdot CuH_2P_2O_7$" möglich; die Hydrolyse führt in beiden Fällen zur Bildung von freier $H_4P_2O_7$. Eine Entscheidung zwischen solchen Formulierungen kann nur bei den geplanten spektroskopischen Untersuchungen gefällt werden. Im folgenden soll diese Verbindung als "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" angegeben werden.

Die Entscheidung im Sinne der Pyrophosphatnatur dieser Verbindung lässt sich auf zweierlei Weise erzielen:

1) Mit $AgNO_3$ fällt ein reinweisser Niederschlag von $Ag_4P_2O_7$ aus. Vergleichsproben mit Mischungen aus Ortho- und Pyrophosphat zeigten, dass in der obigen Verbindung keine nennenswerten Mengen (>10 %) Orthophosphat enthalten sein können, da Ag_3PO_4 gelb ist.

2) Bei der Hydrolyse der Verbindung "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" in kochendem Wasser entsteht als Endprodukt ein Cu-pyrophosphathydrat, gemäss der Gleichung:

$$"3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7" + 6\ H_2O \longrightarrow 3\ Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O + H_4P_2O_7 \quad (5)$$

Das $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ lässt sich mittels seines Röntgendiagrammes (siehe Seite 33) nachweisen. Bei der Anwesenheit von Orthophosphat müsste sich Libethenit als Hydrolysenprodukt bilden (vgl. Seite 19). Versetzt man das Filtrat der $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$-Fällung in der Hitze mit $CuSO_4$, so bildet sich ebenfalls nur $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$. Der gesammte Phosphatanteil muss daher in der ursprünglichen Verbindung als Pyrophosphat vorgelegen haben.

e) Darstellung der Verbindung "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" aus CuO und Phosphorsäure: 0,3 Mol CuO werden in 0,4 Mol 50 %iger H_3PO_4 gelöst, bei 50° zur Trockne eingeengt und 50 Stunden bei 70° nachgetempert. Die so entstehende blaue Substanz wird dann 20 Stunden auf 120° erhitzt, wobei ein hellgrünes, nur schwach hygroskopisches Pulver entsteht. Sowohl die Analysenwerte, als auch das Röntgendiagramm, entsprechen den Werten für das "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$". Beide Produkte sind also identisch.

Das "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" ist gut löslich in Sauren und in NH_3. In kaltem Wasser hydrolysiert es langsam zu einem Cu-pyrophosphathydrat der Zusammensetzung "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3{,}7H_2O$" (I) (siehe Seite 32); in der Siedehitze entsteht das entsprechende Dihydrat. Daneben bildet sich noch freie $H_4P_2O_7$ (Gleichung 5).

Beim Tempern auf 870° entsteht - röntgenographisch nachweisbar - ein Gemisch von Cu-pyro- und Cu-metaphosphat:

$$"3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7" \longrightarrow 2\ Cu_2P_2O_7 + Cu_2P_4O_{12} + 2\ H_2O \quad (6)$$

5) Darstellung des wasserhaltigen $CuHPO_4 \cdot H_2O$.

a) Literaturübersicht: Das Cu-monohydrogenphosphat wurde als Monohydrat $CuHPO_4 \cdot H_2O$ von Basset und Bedwell [30] hergestellt und analytisch untersucht. Guerin und Kozicki [14-15] bestätigten später bei der systematischen Untersuchung des Systems $CuO-P_2O_5-H_2O$ seine Existenz. Es soll neben dem Libethenit das einzige Cu-orthophosphat sein, das in wässriger, H_3PO_4-saurer Lösung stabil ist. Es ist jedoch schwach hygroskopisch und hydrolysiert in Lösungen, deren pH grösser 3,2 ist, unter Bildung von Libethenit.

Die Formulierung dieser Substanz als Monohydrat geschieht hier gemäss den Literaturangaben. Basset und Bedwell l.c. diskutieren allerdings angesichts der blauen Farbe dieser Verbindung eine komplexe Struktur mit teilweise aquotisiertem Kation, im Sinne der Formel:

$$Cu\left[Cu(H_2O)_4\right]\left[HPO_4\text{-}Cu\text{-}PO_4\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}PO_4\text{-}Cu\text{-}PO_4H\right]$$

b) Darstellung und Eigenschaften des $CuHPO_4 \cdot H_2O$:

Das Monohydrat $CuHPO_4 \cdot H_2O$ wurde nach der Methode von Basset und Bedwell [30] dargestellt:

Man tragt 29 g $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (reinst; Merck) in der Kälte langsam und unter mechanischem Rühren in ein Gemisch von 67,5 g 89 %iger H_3PO_4 und 100 ml H_2O ein. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wird 3 Tage auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Man erhält so ein dunkelblaues Salz, das man mit wenig H_2O und Alkohol wäscht und bei 100° trocknet. Es ist schwach hygroskopisch. Das Filtrat ist noch stark sauer und enthalt noch Cu^{2+}-ionen, erkennbar an ihrer blauen Farbe.

Das Salz kristallisiert in kleinen, dunkelblauen Stäbchen und zeigt ein sehr linienreiches Röntgendiagramm. Aus diesem Linienreichtum kann auf eine niedrigsymmetrische Kristallklasse geschlossen werden. Da in der Literatur keine röntgenographischen Daten gefunden werden konnten, sollen in Diagramm 4 die d- und I-Werte des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ angegeben werden.

Die summarische Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Analysen des bei 100° getrockneten Produktes bestätigt:

	berechnet für $CuHPO_4 \cdot H_2O$	gefunden	
CuO	44,82 %	44,8 %	44,9 %
P_2O_5	39,98 %	40,0 %	39,9 %
H_2O	15,20 %	15,2 %	15,2 %

Der H_2O-Gehalt wurde bestimmt durch Glühen der Substanz bei 870°. Sie geht dabei in das $Cu_2P_2O_7$ über (siehe unten).

Das $CuHPO_4 \cdot H_2O$ ist leicht löslich in verdünnten Säuren und in NH_3. In Wasser ist es schwer löslich, hydrolysiert aber langsam zu $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ (Libethenit), gemäss:

$$4\ CuHPO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{\text{Wasser}} Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 + 2\ H_2O \quad (7)$$

c) Verhalten des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ beim Erhitzen:

Trocknet man das $CuHPO_4 \cdot H_2O$ längere Zeit bei 120°, so findet keine sichtbare Farbänderung statt; auch das Röntgendiagramm zeigt keinerlei Veränderung. Ebenso ist bei 150° noch kein Farbwechsel zu erkennen, obwohl die Substanz bereits einen Teil ihres H_2O verloren hat und im Röntgendiagramm neben den jetzt stark verbreiterten Linien des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ ganz schwach einige nicht identifizierbare Reflexe auftreten. Erhitzt man auf 200°, so wird die Substanz grün. Im Diagramm verschwinden die Reflexe des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ und es treten einige Linien neu auf, die stark verwaschen sind und keiner bekannten Substanz zugeordnet werden können. Ein wasserfreies $CuHPO_4$ ist röntgenographisch nicht nachzuweisen und kann daher durch Erhitzen von $CuHPO_4 \cdot H_2O$ (nach Basset und Bedwell) nicht dargestellt werden, was auch Guillemin [31] bestätigt.

Beim Erhitzen bis 870° entsteht aus dem $CuHPO_4 \cdot H_2O$ quantitativ das Cu-pyrophosphat:

$$2\ CuHPO_4 \cdot H_2O \longrightarrow Cu_2P_2O_7 + 3\ H_2O \quad (8)$$

Die $Cu_2P_2O_7$-Reflexe beginnen allerdings schon von 400° an auf-

zutreten, wobei gleichzeitig die oben erwähnten unbekannten Linien verschwinden.

Thermogravimetrische Messung (Abb. 1): Die H_2O-Abgabe beginnt bei etwa 180°, wobei die Kurve zunächst sehr steil abfällt. Später verlangsamt sich die H_2O-Abgabe und bei etwa 450° ist das gesammte Wasser aus der Verbindung entfernt. Obwohl die Kurve in der Gegend von 300° eine deutliche Diskontinuität zeigt, kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den oben erwähnten unbekannten Reflexen und einer Zwischenstufe der Entwässerung hergestellt werden.

DTA (Abb. 4): Der endotherme Effekt, der auf die H_2O-Abgabe zurückzuführen ist, beginnt bei etwa 180°, was in Übereinstimmung mit der thermogravimetrischen Messung ist. Die DT-Kurve lässt keinerlei Einbuchtung erkennen, was etwa auf zwei getrennte thermische Effekte hinweisen würde (mit $CuHPO_4$ als Zwischenstufe). Es ist daher nicht zu erwarten, dass durch Erhitzen des nach Basset und Bedwell l.c. hergestellten $CuHPO_4 \cdot H_2O$ das wasserfreie $CuHPO_4$ darstellbar ist.

6) Darstellung des wasserfreien $CuHPO_4$.

a) Literaturübersicht: Das wasserfreie $CuHPO_4$ ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Versuche von verschiedenen Autoren (vgl. Guillemin l.c.), es durch Erhitzen von $CuHPO_4 \cdot H_2O$ herzustellen, scheiterten, da beim Tempern des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ von etwa 200° an unmittelbar der Übergang zum Pyrophosphat $Cu_2P_2O_7$ beginnt (vgl. Abb. 4).

b) Darstellung und Eigenschaften des $CuHPO_4$:

Engt man ein Gemisch von 0,1 Mol CuO und 0,1 Mol H_3PO_4 bei 70° zur Trockne ein, so erhält man ebenfalls das blaue $CuHPO_4 \cdot H_2O$, wie das Röntgendiagramm beweist. Erhitzt man nun für mehrere Stunden auf 120°, so wird die Substanz grün und es tritt ein neues Röntgendiagramm auf, das man dem wasserfreien $CuHPO_4$ zuordnen muss. Diese Zusammensetzung wird durch die folgende Analyse bestätigt:

	berechnet für $CuHPO_4$	gefunden	
CuO	49,87 %	50,0 %	50,0 %
P_2O_5	44,49 %	44,5 %	44,6 %
H_2O	5,64 %	5,4 %	5,3 %

Beim kurzzeitigen Erhitzen des so dargestellten $CuHPO_4 \cdot H_2O$ auf 120° kann man im Röntgendiagramm die Reflexe des $CuHPO_4$ und des $CuHPO_4 \cdot H_2O$ nebeneinander erkennen. Neue Linien treten nicht auf. Röntgenographisch lassen sich also keine Zwischenprodukte (niedrigere Hydratstufen) nachweisen. In Diagramm 5 sind die d- und I-Werte des $CuHPO_4$ zusammengestellt.

Die DTA (Abb. 5) des durch Einengen bei 70° dargestellten $CuHPO_4 \cdot H_2O$ zeigt deutlich, dass durch Erhitzen dieses, gegenüber Seite 25 nach einer modifizierten Herstellungsweise gebildeten $CuHPO_4 \cdot H_2O$, ein wasserfreies $CuHPO_4$ herstellbar ist. Man kann zwei getrennte endotherme Effekte erkennen, die sich nur wenig überlappen. Der erste Teileffekt beginnt bei etwa 100° und ist auf den Übergang in das $CuHPO_4$ zurückzuführen. Der zweite endotherme Effekt beginnt bei etwa 200° und gibt den Übergang zum Pyrophosphat an.

Eine Erklärung für das Auftreten von $CuHPO_4$ als Zwischenstufe bei dem Abbau von $CuHPO_4 \cdot H_2O$, das durch Eindampfen statt auf dem Fällungswege gewonnen wurde, ist nicht ohne weiteres zu geben. Wieweit Unterschiede von aktiven Zuständen der kristallinen Phasen eine Rolle spielen, lässt sich nur durch weitere eingehende Untersuchungen entscheiden.

Das $CuHPO_4$ ist schwach hygroskopisch, ist aber an der Luft stabil. Es ist in Säuren und in NH_3 leicht löslich. In kochendem Wasser hydrolysiert es zu Libethenit.

c) Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen: Beim Erhitzen von $CuHPO_4$ auf 870° entsteht das $Cu_2P_2O_7$:

$$2\ CuHPO_4 \longrightarrow Cu_2P_2O_7 + H_2O \qquad (9)$$

Wie die DT-Kurven zeigen (Abb. 5 und 6), beginnt die Umwandlung in das Pyrophosphat bei etwa 200°. Bei dieser Umwand-

lung treten im Röntgendiagramm die beim $CuHPO_4 \cdot H_2O$ gefundenen, nicht identifizierbaren Linien nicht auf.

7) Darstellung der Cu-pyrophosphathydrate.

a) Literaturübersicht: Cu-pyrophosphathydrate wurden schon von Schwarzenberg [32] und Gladstone [33] durch Fällung von Cu-salzen mit $Na_4P_2O_7$ in der Kälte als amorphe, blaue Niederschläge dargestellt. Es darf dabei kein Überschuss an $Na_4P_2O_7$ vorliegen, da sich sonst Pyrophosphatkomplexe bilden. Hutter l.c. stellte daher sein Cu-pyrophosphat mit einem leichten Überschuss an Cu-salz her.

Schwarzenberg l.c. und Hutter l.c. bezeichnen ihre Produkte auf Grund analytischer Untersuchungen als Dihydrate, während Pahl [34] die auf dem gleichen Wege gewonnene Substanz als 2,5-Hydrat formuliert und Yatsimirskii [35] nach dem Trocknen bei 110° nur 4/3 H_2O in seinem Produkt findet. Diese unterschiedlichen Angaben hängen wohl damit zusammen, dass die Cu-pyrophosphathydrate bei dieser Darstellungsart grösstenteils röntgenamorph ausfallen.

Nach McCutcheon [36] kann man die Fällung auch in der Siedehitze vornehmen, wobei ein mikrokristalliner Niederschlag entstehen soll. Der Verfasser gibt jedoch den Wassergehalt seiner Substanz nicht an.

Durch Auflösen der amorphen Pyrophosphatniederschläge in wässrigen SO_2-Lösungen (Komplexbildung ?) und nachfolgender Vertreibung des SO_2 durch längeres Kochen, erhält Schwarzenberg l.c. ein kristallines Dihydrat. Basset und Bedwell [37] finden auf dem gleichen Wege ein 3,6-, ein 4- und ein 5-Hydrat, wobei die Aussagen über den H_2O-Gehalt auf analytischen Untersuchungen beruhen. Ein Dihydrat wird von ihnen nicht beschrieben.

Alle Autoren, die SO_2 zur Darstellung kristalliner Cu-pyrophosphathydrate verwenden, machen keine Aussagen über die Funktion des SO_2. Diese Frage bedürfte einer speziellen Bearbeitung.

b) Darstellung des "$Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$" nach Hutter:

Die von Hutter l.c. angegebene Vorschrift wurde aus später noch zu erörternden Gründen etwas abgeändert.

Gleiche Volumina einer 0,04 molaren $Na_4P_2O_7$-Lösung (hergestellt aus $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$; p.a. Merck) und einer 0,08 molaren Cu-nitratlösung (aus $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; p.a. Merck) werden in der Kälte unter mechanischem Rühren zusammengegossen, wobei ein hellblauer, voluminöser Niederschlag entsteht. Nach mehrmaligem Dekantieren wird abgesaugt, mit H_2O und Alkohol gut ausgewaschen und bei 100° im Trockenofen getrocknet. Im Filtrat sind weder Cu^{2+}- noch $P_2O_7^{2-}$-ionen nachweisbar.

Das so dargestellte hellblaue Produkt ist leicht löslich in Säuren und in NH_3. Es zeigt nur ein schwach ausgeprägtes Röntgendiagramm mit stark verwaschenen Interferrenzlinien; die Substanz ist also zum grössten Teil röntgenamorph.

Der H_2O-Gehalt dieses "Dihydrates" ist stark abhängig von der vorausgehenden Trocknungstemperatur und -dauer (siehe nachfolgende Tabelle). Auch durch Waschen mit Aceton lässt sich bei diesem Produkt kein definiertes Hydrat herstellen.

Trocknungs-temperatur	Trocknungs-dauer	H_2O-Verlust	entspricht x Wasser
70°	2 h	17,1 %	3,45
70°	4 h	12,0 %	2,28
70°	20 h	10,0 %	1,85
105°	2 h	14,7 %	2,98
110°	10 h	7,7 %	1,32
110°	20 h	7,0 %	1,26

Diese Erscheinung der quasikontinuierlichen H_2O-Abgabe dürfte auf das grosse Wasseradsorptionsvermögen des röntgenamorphen Produktes zurückzuführen sein. Die Abgabe des Hydratwassers erfolgt schon bei relativ niedrigen Temperaturen, ohne dass bei der thermogravimetrischen Messung (Abb. 2) aus dem kontinuierlichen Kurvenverlauf zwischen Hydrat-H_2O und adsorptiv gebundenen H_2O bzw. Kapillarwasser unterschieden werden kann. Es lässt sich daher durch eine analytische Bestimmung

des H_2O-Verlustes nicht entscheiden, welches Hydrat vorliegt. Dies vermag nur das Röntgendiagramm (siehe Seite 32).

Hutter l.c. benutzt bei der Darstellung von "$Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$" einen Überschuss an Cu-salz, indem er gleiche Volumina einer 0,04 m $Na_4P_2O_7$-Lösung und einer 0,09 m $CuSO_4$-Lösung zusammengibt. Bei der Reproduktion dieser Vorschrift enthielt die auf diesem Wege gewonnene Substanz entweder überschüssiges Cu oder es bildete sich teilweise ein Cu-orthophosphat, trotz der Verwendung von $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ p.a. (maximal 0,1 % PO_4^{3-}). Im Diagramm des durch Glühen auf 870° dargestellten $Cu_2P_2O_7$ erkennt man stets die Hauptreflexe des $Cu_3(PO_4)_2$, wenn auch nur sehr schwach. Dem entsprechen auch die folgenden Analysenwerte:

	berechnet für $Cu_2P_2O_7$	gefunden		berechnet für $Cu_3(PO_4)_2$
CuO	52,85 %	53,1 %	53,2 %	62,70 %
P_2O_5	47,15 %	46,9 %	46,8 %	37,30 %
Cu/P	1,00	1,02	1,03	1,50

Die Erscheinung, dass sich bei der Fällung von Cu-pyrophosphat mit überschüssigem Cu-salz ein Cu-reicherer Niederschlag bildet, wurde schon von Stollenwerk und Baurle [38] beobachtet. Nur gestützt auf ihre analytischen Werte, vermuten sie eine teilweise Umwandlung des Cu-pyrophosphates in Cu-orthophosphat. Diese Deutung dürfte jedoch unzutreffend sein, da selbst beim Kochen von Cu-pyrophosphat in Wasser keine Umwandlung zu Orthophosphat erfolgt (siehe unten). Viel wahrscheinlicher ist ein teilweises Mitreissen von überschüssigen Cu-ionen ($CuSO_4$) durch den amorphen Niederschlag. Eine genauere Untersuchung wurde bisher jedoch noch nicht vorgenommen.

c) Darstellung des $Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$ nach McCutcheon:

Nach McCutcheon und Raymond [36] soll bei Zusatz einer verdünnten $CuSO_4$-Lösung zu einer siedenden, verdünnten $Na_4P_2O_7$-Lösung kein amorpher, sondern ein mikrokristalliner Niederschlag eines Cu-pyrophosphathydrates entstehen, wobei über den Wassergehalt keine Angaben gemacht werden.

Bei der langsamen Zugabe einer 0,2 m $CuSO_4$-Lösung zu einer siedenden 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung ist der entstehende Niederschlag zwar nicht so voluminös wie bei der Fällung in der Kälte, jedoch zeigt auch diese Substanz nur ein schwach ausgepragtes Röntgendiagramm; das Produkt ist also gleichfalls noch teilweise röntgenamorph. Das Diagramm unterscheidet sich aber von dem der Substanz, die in der Kälte gefällt wurde.

Auch hier ist analytisch kein definierter H_2O-Gehalt bestimmbar, sondern dieser hängt wieder von der Trocknungstemperatur und Trocknungsdauer ab (vgl. Seite 30). Aus dem Röntgendiagramm geht aber hervor, dass es sich um ein Dihydrat handeln muss, das noch überschüssiges H_2O enthält (siehe S.33).

Beim Glühen bei 870° entsteht ein reines $Cu_2P_2O_7$-Diagramm, ohne erkennbare $Cu_3(PO_4)_2$-Reflexe. Das Cu-pyrophosphathydrat wird also beim Kochen in Wasser weder hydrolysiert, noch enthält es einen Cu-Überschuss.

d) Darstellung von kristallinen Cu-pyrophosphathydraten: Zur Darstellung von kristallinen Cu-pyrophosphathydraten wurden jeweils 11 g $Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$ (mit 10 % H_2O-Gehalt) in 1 Liter H_2O suspendiert und durch Einleiten von SO_2 in Lösung gebracht. Die Vertreibung des SO_2 erfolgte auf verschiedene Weise:

viertägiges Stehen an der Luft: Präparat 1
mehrstündiges Durchsaugen von Luft: Präparat 2
vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad: Präparat 3
einstündiges Kochen bei 100°: Präparat 4

Man erhält so 4 verschiedene Präparate von deutlich kristalliner Beschaffenheit, die mit Wasser und Methanol gewaschen und im Exikator über H_2SO_4 getrocknet werden.

Die Präparate 1 und 2 bestehen beide aus einem hellgrünen, feinkristallinen Pulver, ohne eine charakteristische Kristallform zu besitzen. Sie geben beide das gleiche, zwar nur schwach ausgeprägte, aber charakteristische Röntgendiagramm (Diagramm 6). Dieses Interferrenzliniensystem zeigen alle Cu-pyrophosphathydrate, die in der Kälte gefällt werden, oder sich sonstwie in der Kälte bilden - z.B. durch Hydrolyse von "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$" - wenn auch oft nur sehr verwaschen. Es

handelt sich also bei allen in der Kälte dargestellten Cu-pyrophosphathydraten um die gleiche Verbindung.

Analytisch findet man rund 3,7 H_2O pro Formeleinheit. Ob hier ein schon teilweise "verwittertes" Tetrahydrat vorliegt, konnte nicht eindeutig geklart werden. Die Verbindung wird im folgenden wegen der weiter unten beschriebenen Auffindung einer zweiten Substanz gleicher Zusammensetzung aber anderer Struktur als "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (I) bezeichnet. SO_2 bzw. SO_4^{2-} ionen können nicht mehr nachgewiesen werden. Sie ist nicht hygroskopisch und löst sich leicht in Sauren und in NH_3.

Die Praparate 3 und 4 fallen ebenfalls als hellgrüne, feinkristalline Pulver an, besitzen aber nach dem Trocknen über H_2SO_4 eine blaue Farbe und haben die analytische Zusammensetzung $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$. An der Luft wechseln sie sehr rasch ihre Farbe und gehen, besonders wenn sie zerkleinert werden (vgl. Seite 18), unter H_2O-Aufnahme in ein hellgrünes Produkt über. Ein Zahlrohr-Interferrenz-Diagramm des blauen Dihydrates konnte daher nicht aufgenommen werden. Möglicherweise handelt es sich hier um das von Basset und Bedwell [37] beschriebene 3,6-Hydrat, da diese nur an der Luft trockneten.

Die Wasseraufnahme des $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ führt nämlich zu einer Phase der Zusammensetzung "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (II), was der obigen Substanz (Praparate 1 und 2) entsprechen würde. Obwohl beide Phasen die gleiche analytische Zusammensetzung besitzen, weichen die Röntgendiagramme vollstandig voneinander ab (Diagramme 6 und 7). Aus diesem Grunde sollen die beiden Kristallarten durch den Zusatz (I) und (II) unterschieden werden. Auch hier müssten zur Klärung dieses Zusammenhanges weitere Untersuchungen erfolgen.

Das Interferrenzliniensystem von Diagramm 7 zeigen alle Cu-pyrophosphathydrate, die in der Hitze hergestellt wurden. Es handelt sich hier also immer um die gleiche Verbindung, nämlich um das Dihydrat (röntgenographisch nachweisbar als "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (II)).

8) Darstellung des wasserfreien Cu-pyrophosphates.

a) Literaturübersicht: Das wasserfreie $Cu_2P_2O_7$ wurde ebenfalls schon von Schwarzenberg l.c. durch Glühen der Cu-pyrophosphathydrate hergestellt. Die Vorgänge beim Erhitzen der Hydrate wurden jedoch noch nicht untersucht.

b) Darstellung des $Cu_2P_2O_7$ durch Glühen der amorphen Hydrate:

Erhitzt man die auf Seite 30 beschriebenen amorphen Produkte auf 870°, so verlieren sie ihr Kristallwasser und gehen in das wasserfreie, nur noch schwach blau gefärbte $Cu_2P_2O_7$ über. Tempert man mehrere Stunden bei 870°, so wird das Pulver blaugrün (Teilchenvergrösserung); auch bei 980° ist es noch stabil.

Das $Cu_2P_2O_7$ zeigt ein charakteristisches Röntgendiagramm (Diagramm 8). Es ist leicht löslich in Säuren, relativ schwer löslich jedoch in NH_3. Beim Kochen in Wasser unterliegt es keiner Veränderung (identische Röntgendiagramme).

Nach der DTA (Abb. 7) beginnt die H_2O-Abgabe bei etwa 100°. Ein exothermer Effekt, der auf der Neubildung des $Cu_2P_2O_7$-Gitters beruht, tritt erst bei 350° auf. Die Vermutung, dass auch hier - wie beim Libethenit (siehe Seite 47) - erst eine Tieftemperaturmodifikation des $Cu_2P_2O_7$ sich bildet, konnte nicht bestätigt werden. Nach 150-stündigem Tempern bei 200° war die Substanz völlig röntgenamorph und zeigte keinerlei Reflexe.

Auch das Hydratwasser konnte bei dieser Temperatur nicht völlig entfernt werden; das Produkt enthielt stets noch rund 3 % H_2O. Ebenso konnten bei kurzzeitigem Tempern der Substanz bei 150° und bei 200° keine Zwischenverbindungen (niedrigere Hydrate) röntgenographisch nachgewiesen werden. Erst nach längerem Tempern bei 400° bildet sich $Cu_2P_2O_7$, und zwar im Gegensatz zur Darstellung aus $CuHPO_4 \cdot H_2O$ bzw. $CuHPO_4$, wo schon bei etwa 200° die $Cu_2P_2O_7$-Reflexe auftreten (siehe Seite 28).

Der endotherme Effekt bei 100° ist daher auf einen Zerfall des Hydratgitters unter Abgabe von H_2O zurückzuführen. Nach dem Gitterzerfall entstehen amorphe Bestandteile, die noch hartnäckig H_2O festhalten. Erst bei etwa 400° kristallisiert

das $Cu_2P_2O_7$ unter Wärmeabgabe.

Hutter l.c. berichtet, dass das $Cu_2P_2O_7$ sein Kristallwasser bei 400° nur sehr langsam abgibt und stets noch Spuren von H_2O zurückbleiben. Das von ihm beschriebene Aufglühen bei 500° infolge einer Umwandlung konnte allerdings nicht beobachtet werden. Bei 400° ist das $Cu_2P_2O_7$-Gitter bereits ausgebildet.

c) Darstellung von Cu-pyrophosphat durch Glühen der kristallinen Hydrate: Erhitzt man die beiden kristallinen Pyrophosphathydrate (I) und (II) auf 870°, so entsteht ein $Cu_2P_2O_7$-Präparat, das schwach grünlich gefärbt ist und das gleiche Röntgendiagramm zeigt wie das aus amorphen Hydraten dargestellte $Cu_2P_2O_7$. Lediglich die Intensitätsverhältnisse unterscheiden sich in geringem Masse.

Wie die DTA (Abb. 9) zeigt, beginnt die Wasserabgabe des "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3{,}7H_2O$" (I) bereits unterhalb 100°, wobei zunächst das blaue Dihydrat entsteht. Da nur ein einziger endothermer Effekt zu beobachten ist, muss man annehmen, dass die Kristallart (I) über die Zwischenstufe des Dihydrates (erkennbar an seiner blauen Farbe) unmittelbar in das kristalline, fast weisse $Cu_2P_2O_7$ übergeht. Ein exothermer Effekt tritt nicht auf, im Gegensatz zur Darstellung aus amorphen Hydraten.

Erhitzt man längere Zeit auf 200°, so erkennt man im Röntgendiagramm deutlich, wenn auch nur sehr schwach, die Hauptreflexe des $Cu_2P_2O_7$.

Die DTA (Abb.8) des Dihydrates zeigt einen analogen Verlauf. Die Abgabe des Kristallwassers beginnt erst bei etwa 200°.

d) Weitere Darstellungsmöglichkeiten für das $Cu_2P_2O_7$:

Ausser durch Glühen der Cu-pyrophosphathydrate erhält man das $Cu_2P_2O_7$ auch durch Erhitzen von $CuHPO_4 \cdot H_2O$ bzw. $CuHPO_4$ auf Temperaturen oberhalb 450° (vgl. Seite 26 und 28).

Ebenso ist das $Cu_2P_2O_7$ durch eine Reaktion im festen Zustand darstellbar, indem man ein feingepulvertes Gemisch von 2 Mol CuO und 1 Mol $Cu_2P_4O_{12}$ einige Zeit bei 870° tempert:

$$2\ CuO + Cu_2P_4O_{12} \longrightarrow 2\ Cu_2P_2O_7 \qquad (10)$$

Diese Reaktion verlauft relativ rasch und lässt sich auch rein optisch gut verfolgen: das die braune CuO-Farbe zeigende Gemenge wird beim Tempern immer heller und geht in das fast weisse $Cu_2P_2O_7$ über. Schon nach 2 Stunden ist die Reaktion praktisch beendet.

9) Cu-phosphate mit Cu/P-Verhaltnissen von 1,25 und 1,33.

a) Literaturübersicht: Verbindungen mit Cu/P-Verhältnissen von 1,25 und 1,33 werden in mehreren alteren Arbeiten als stabile, definierte Phasen beschrieben. Rammelsberg [39] und Metzner [40] erhielten durch Einwirkung von Na_2HPO_4-Lösungen auf Cu-salz-Lösungen Verbindungen der Zusammensetzung $8CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 7H_2O$ bzw. $8CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 11H_2O$, wenn das Cu-salz in geringem Überschuss über das Molverhaltnis Cu/P = 3/2 vorlag. Ephraim und Rosetti l.c. bekamen ein Produkt $8CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 8H_2O$ beim Versuch $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ nach der Methode von Debray herzustellen [41] (vgl. Seite 37), wenn sie die Lösung von 3 Mol CuO in 10 Mol H_3PO_4 auf 60° erwärmten. Bei einer Reihe von Versuchen hatte der Niederschlag jedoch auch die Zusammensetzung $5CuO \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$.

Guerin und Kozicki [15] weisen mit Hilfe der Restmethode nach, dass es sich bei der Verbindung $8CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 8H_2O$ nur um eine metastabile Zwischenphase handelt, die in $CuHPO_4 \cdot H_2O$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ zerfällt, besonders in der Warme. Eine Verbindung $5CuO \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$ konnten sie nicht auffinden.

All diese Autoren schreiben der Verbindung $8CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 8H_2O$ eine definierte Zusammensetzung zu, da das analytisch gefundene Cu/P-Verhaltnis bei den verschiedenen Praparaten einigermassen konstant war (bei Guerin zwischen 1,33 und 1,37). Für den H_2O-Gehalt werden allerdings verschiedene Werte angegeben. Auch für die Verbindung $5CuO \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$ soll nach Ephraim und Rosetti l.c. das Cu/P-Verhaltnis konstant sein.

Da die oben beschriebenen Bodenkorper anscheinend metastabil sind, wurde auf ihre Darstellung verzichtet, zumal sie wahrscheinlich einer eingehenden röntgenographischen Untersuchung bedurften.

10) Versuche zur Darstellung der neutralen Cu-orthophosphate $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ und $Cu_3(PO_4)_2$.

a) Literaturübersicht: Die Existenz dieser Verbindungen hat von allen Cu-orthophosphaten zu den meisten Spekulationen und Widersprüchen Anlass gegeben. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts glaubten Rammelsberg l.c. und Mitscherlich [42], später Steinschneider [43] und in neuerer Zeit Hutter l.c. sie durch Einwirkung von Na_2HPO_4-Lösungen auf überschüssige Cusulfatlösungen (bei Hutter 2 Mol Na_2HPO_4 auf 5 Mol $CuSO_4$) dargestellt zu haben. Sie erhielten stets einen blauen, amorphen Niederschlag. Ihre Analysen ergaben jeweils ein Cu/P-Verhaltnis von rund 1,5, wie es einer Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ entspricht. Aus den analytischen Daten schliessen sie auf ein Trihydrat. Hutter l.c. findet allerdings nur einen H_2O-Verlust von 4,5 % (beim Trihydrat theoretisch 12,4 %) und macht keinerlei Angaben über die Hydratnatur seiner Verbindung.

Weitere Untersuchungen wurden von diesen Autoren nicht durchgeführt. Sie stellten lediglich fest, dass bei der Einwirkung von Na_2HPO_4 auf einen weniger grossen Überschuss an $CuSO_4$ ebenfalls blaue, amorphe Niederschläge entstehen, deren Cu-Gehalt aber niedriger ist als es die Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ erfordert (siehe Seite 36). Ausserdem bemerken sie, dass sich bei dieser Darstellungsart leicht Doppelsalze bilden, besonders wenn man bei höheren Konzentrationen arbeitet.

Debray l.c. beschreibt in einer Arbeit aus dem Jahre 1861 eine Verbindung $3CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$), die er als blaues, kristallines Produkt bei der Einwirkung von verdünnter H_3PO_4 auf $CuCO_3$ bei 60° erhalt. Bei 100° soll sie in wassriger Lösung leicht zu der basischen Verbindung $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ (Libethenit) hydrolysieren.

Ephraim und Rosetti l.c. versuchten die Ergebnisse von Debray zu reproduzieren, bekamen aber bei der Einwirkung von 2 Mol H_3PO_4 auf 3 Mol $CuCO_3$ bei 70° stets den Libethenit. Erhöhten sie die H_3PO_4-Konzentration, so erhielten sie eine Verbindung der Zusammensetzung $8CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 8H_2O$ bzw.

$5CuO \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$, aber kein neutrales Cu-orthophosphat. Basset und Bedwell bestätigten diese Ergebnisse [12].

Rathje [44] glaubte die Existenz eines neutralen Cu-orthophosphates zu beweisen, indem er eingestellte Cu-nitrat- und KH_2PO_4-Lösungen aus je einer Bürette in siedendes Wasser tropfen liess, wobei er durch Zusatz von 0,1 n NaOH den pH-Wert des Reaktionsgemisches konstant auf dem Umschlagsgebiet von Methylorange hielt. Aus dem Mengenverhaltnis von verbrauchter $NaOH/KH_2PO_4$ schliesst er auf die Zusammensetzung des Niederschlages und postuliert so ein neutrales Cu-orthophosphat. Dieses Verfahren ist aber sehr problematisch, da durch Fällung eines äquimolaren Gemisches von sauren und basischen Phosphaten das gleiche $NaOH/KH_2PO_4$-Verhältnis benötigt wird.

In der Literatur findet man weiterhin Beiträge, in denen - im Rahmen umfangreicher Arbeiten auch an anderen Verbindungen - das IR- (Duval [45], Miller [46-47]) und das UV-Spektrum (Willaume [48]) des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" untersucht oder die magnetische Resonanz des Cu in dieser Verbindung gemessen wurde (Mays [49]). Die Autoren geben dabei bezüglich des verwendeten Cu-phosphates an, dass sie es entweder durch den Handel bezogen oder es nach der Methode von Steinschneider l.c. herstellten. Bei Willaume l.c. findet man keine Anmerkung uber das verwendete Phosphat. Es erscheint daher sehr fraglich, ob diese Autoren wirklich eine Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ untersuchten.

Hanawalt [5] gibt in einer 1938 erschienenen Arbeit allerdings ein Röntgendiagramm des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$" an, doch macht er keine näheren Angaben über die benutzte Substanz. Dieses Diagramm ist mit keinem der in der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Diagrammen in Ubereinstimmung.

Guerin [14-15] konnte bei der Untersuchung des Systems $CuO-P_2O_5-H_2O$ eine Verbindung $3CuO \cdot P_2O_5 \cdot aq$ nicht auffinden. Er schliesst jedoch die Existenzmöglichkeit dieser Verbindung nicht von vornherein aus, betont aber, dass sie bislang (1952) noch nicht dargestellt werden konnte.

Das wasserfreie $Cu_3(PO_4)_2$ ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

b) Darstellung des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" nach Hutter:

Um die Widersprüche in der Literatur aufzuklären, wurde versucht, das "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" nach der Vorschrift von Hutter l.c. herzustellen:

500 ml einer 0,04 m Na_2HPO_4-Lösung (p.a. Merck) werden in der Kalte langsam in 500 ml einer stark gerührten 0,1 m $CuSO_4$-Lösung (p.a. Merck) eingegossen. Man erhalt einen blauen, amorphen Niederschlag, der mehrmals dekantiert, dann abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wird.

Die folgende Tabelle zeigt die analytischen Daten dieser bei 60° getrockneten Verbindung. Der Wassergehalt ist dabei variabel, wie auch sonst bei amorphen Produkten (vgl. Seite 30).

	gefunden	
CuO	56,7 %	56,7 %
P_2O_5	33,5 %	33,4 %
Cu/P	1,5c	1,51

c) Verhalten des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" bei hoheren Temperaturen:

Trocknet man bei 60°, so erhalt man ein hellblaues Produkt, das völlig röntgenamorph ist und auch bei späterem Erhitzen auf 120° seine Farbe nicht ändert. Beim Tempern bis 450° wird es grün, bleibt aber röntgenamorph. Selbst nach 60 Stunden erschienen noch keine Reflexe. Erst beim Glühen auf 870° treten Linien auf, die einer Verbindung $Cu_3(PO_4)_2$ zugeordnet werden mussen, wie die folgenden Analysenwerte beweisen:

	berechnet fur $Cu_3(PO_4)_2$	gefunden	
CuO	62,70 %	62,7 %	62,7 %
P_2O_5	37,30 %	37,3 %	37,4 %

Trocknet man nicht bei 60°, sondern kurze Zeit bei 120°, so erhalt man eine grüne, kristalline Substanz, die aber noch deutlich blaue Bestandteile enthält. Das Röntgendiagramm zeigt, dass es sich in Wirklichkeit um ein Gemisch des basischen

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ mit dem sauren $CuHPO_4 \cdot H_2O$ handelt; es treten nur die Linien dieser beiden Phasen (Diagramm 4 und 10) nebeneinander auf.

Tempert man längere Zeit (24 h) bei 120°, so verschwinden die blauen Bestandteile und die Substanz zeigt ein einheitlich grünes Aussehen, wie es auch Hutter für sein Produkt angibt. Röntgenographisch lässt sich dann nur noch $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ nachweisen; daneben sind die Hauptreflexe des $Cu_2P_2O_7$ schwach zu erkennen. Es entsteht bei der Darstellungsmethode nach Hutter l.c. also kein $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$.

Erhitzt man dieses Gemisch auf 870°, so erhält man auch hier wieder das Röntgendiagramm des wasserfreien $Cu_3(PO_4)_2$ (Diagramm 9). Die Verbindung ist auch bei 980° noch stabil.

Die DTA (Abb. 10) zeigt ebenfalls, dass es sich bei dem nur kurz bei 120° getrockneten Produkt um ein Gemisch aus Libethenit und $CuHPO_4 \cdot H_2O$ handelt: bei etwa 100° verliert das $CuHPO_4 \cdot H_2O$ sein Kristallwasser und geht bei rund 200° in das $Cu_2P_2O_7$ über (vgl. Abb. 5). Diese Temperaturangaben sind allerdings auf Grund der verwendeten DTA-Apparatur nicht sehr genau (vgl. Seite 9). Der bei etwa 500° einsetzende endotherme Effekt beruht auf dem H_2O-Verlust des Libethenits, der in die Tieftemperaturmodifikation (TTM) des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ und bei etwa 650° in dessen Hochtemperaturmodifikation (HTM) übergeht (vgl. Abb. 11 und Seite 47). Erst dann scheint bei rund 750° die Reaktion zu $Cu_3(PO_4)_2$ stattzufinden, gemäss folgender Gleichung:

$$Cu_2P_2O_7 + Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO \longrightarrow 2\ Cu_3(PO_4)_2 \qquad (11)$$

Die TTM des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ reagiert nicht mit dem $Cu_2P_2O_7$, wie der folgende Versuch beweist: beim Erhitzen eines äquimolaren Gemisches der $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-TTM mit $Cu_2P_2O_7$ auf 600° entsteht kein $Cu_3(PO_4)_2$, selbst nicht nach 120-stündigem Tempern bei dieser Temperatur.

d) Verfahren zur Darstellung des wasserfreien $Cu_3(PO_4)_2$:

Zur Darstellung des $Cu_3(PO_4)_2$ wurde ausserdem ein Gemisch von 3 Mol CuO mit 2 Mol H_3PO_4 bei 75° zur Trockne eingeengt. Man kann deutlich zwei Schichten unterscheiden: die untere Schicht

ist graugrün und besteht, wie eine Analyse und das Röntgendiagramm zeigt, aus Libethenit. Die obere Schicht ist dunkelblau und zeigt die Reflexe des $CuHPO_4 \cdot H_2O$, enthält aber einen H_3PO_4-Überschuss, wie sich analytisch ergibt. Ein $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ tritt also auch hier nicht auf. Homogenisiert man im Mörser und erhitzt auf 870°, so erscheinen die Reflexe des $Cu_3(PO_4)_2$.

Das neutrale Cu-orthophosphat kann man auch durch eine Reaktion im festen Zustand herstellen, indem man die feingepulverten Verbindungen CuO (dargestellt aus Cu-nitrat nach Ruer l.c. - dieses Präparat fand bei allen in dieser Arbeit angeführten Umsetzungen in fester Phase Anwendung) und $Cu_2P_2O_7$ (dargestellt aus dem Cu-pyrophosphathydrat nach McCutcheon l.c.) im molaren Verhältnis 1:1 innig miteinander vermischt und einige Stunden bei 870° glüht. Die Reaktion verläuft ziemlich schnell; schon nach 2 Stunden ist die Umsetzung praktisch beendet:

$$CuO + Cu_2P_2O_7 \longrightarrow Cu_3(PO_4)_2 \qquad (12)$$

Es entsteht eine blaugrüne, feinkristalline Substanz, die das charakteristische Diagramm des $Cu_3(PO_4)_2$ zeigt. Reflexe der Ausgangsverbindungen sind nicht mehr nachweisbar. Tempert man längere Zeit bei 980°, so werden die Kristalle grösser; gleichzeitig tritt eine Farbvertiefung auf. Sie bilden jedoch Agglomerate und zeigen keinen charakteristischen Habitus.

Die Darstellung des $Cu_3(PO_4)_2$ kann auch durch Tempern eines Gemisches aquimolarer Mengen von $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ und $Cu_2P_2O_7$ bei 870° erfolgen, doch verläuft die Reaktion relativ langsam. Bei kurzen Glühzeiten (20 h) sind neben der Verbindung $Cu_3(PO_4)_2$ noch die Ausgangssubstanzen röntgenographisch nachzuweisen.

e) Bestimmung der genauen Zusammensetzung des $Cu_3(PO_4)_2$ durch röntgenographische Intensitätsmessungen: Um die genaue Zusammensetzung dieses neutralen Orthophosphates zu bestimmen, wurden Präparate mit verschiedenen $CuO/Cu_2P_2O_7$-Verhältnissen hergestellt und 40 Stunden im Simon-Müller-Ofen bei 870° getempert. Diese relativ lange Temperdauer wurde gewählt, um gut durchkristallisierte Produkte zu erhalten. Bei überschüssigem CuO erfolgte eine Weiterreaktion zu $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$, so dass je-

weils Gemische aus $Cu_3(PO_4)_2$ mit überschüssigem $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ bzw. $Cu_2P_2O_7$ entstehen. Andere Linien treten nicht auf. Dies ist ein Beweis dafür, dass H_2O-freie Verbindungen mit Cu/P-Verhältnissen zwischen 1 und 1,5 bzw. 1,5 und 2 nicht existieren.

Die getemperten Substanzen wurden im Achatmörser fein zerrieben, auf eine Teilchengrösse von kleiner als 37 µ ausgesiebt, zu Presskörpern der Abmessung 15 x 10 mm^2 gepresst und die Reflexintensitäten der Verbindung $Cu_3(PO_4)_2$ und der beiden Überschusskomponenten mit dem Zählrohr ausgemessen (siehe Diplomarbeit [50]). Beim Aussieben ist besonders zu beachten, dass die gesammte Substanz das Sieb passieren muss, damit keine Trenneffekte auftreten, da die Gemischkomponenten im allgemeinen verschiedene Härte und Sprödigkeit aufweisen. Die Präparate müssen daher sorgfältig zerkleinert werden.

Da alle drei Substanzen - $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ und $Cu_2P_2O_7$ - sehr linienreiche Diagramme besitzen, ist es nicht möglich, integrale Intensitäten (Gesammtreflex minus Untergrund) zu vermessen, da sich die Hauptreflexe der Gemischkomponenten, die für die Messung in Frage kommen, mehr oder weniger stark überlappen. Es mussten daher Linearintensitäten (Reflexmaximum minus Untergrund) ausgezählt werden, die aber - wie früher gezeigt wurde (Diplomarbeit) - relativ stark von Gitterstörungen und Teilchengrösseneffekten und damit auch vom Pressdruck abhängen. Man muss daher auf eine möglichst genaue Einhaltung eines Pressdruckes von 10 t/cm^2 achten, um reproduzierbare Intensitäten zu erhalten.

Trotzdem zeigte sich im Laufe der Messungen, dass die Reflexintensitäten des $Cu_3(PO_4)_2$, gemessen an verschiedenen Presskörpern des gleichen Präparates, zu stark variierten, so dass keine reproduzierbaren Linearintensitäten des $Cu_3(PO_4)_2$ erhalten werden konnten (möglicherweise spielen Textureffekte hierbei eine Rolle; genauere Untersuchungen erfolgten nicht).

Relativ gut reproduzierbar waren lediglich die Linearintensitäten der Überschusskomponenten $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ und $Cu_2P_2O_7$, so dass auch nur diese vermessen wurden. Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen Werte:

Präparate mit			Linearintensitäten	
% $Cu_3(PO_4)_2$	% $Cu_2P_2O_7$	% $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$	$Cu_2P_2O_7$	$Cu_3(PO_4)_2CuO$
----	100	----	14 123	----
64,0	36,0	----	5 457	----
84,0	16,0	----	2 306	----
94,0	6,0	----	915	----
99,0	1,0	----	111	----
100	----	----	----	----
98,5	----	1,5	----	578
81,5	----	18,5	----	8 391
67,0	----	33,0	----	15 546
38,0	----	62,0	----	28 648
----	----	100	----	50 807

Bei den Intensitätsangaben handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus 5 Einzelmessungen an verschiedenen Presskörpern des gleichen Präparates. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich stets auf die registrierten Impulse in einem Zeitraum von 10 min. Ausgemessen wurden die folgenden Reflexe: $Cu_2P_2O_7$-Reflex mit d = 3,14, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Reflex mit d = 3,60.

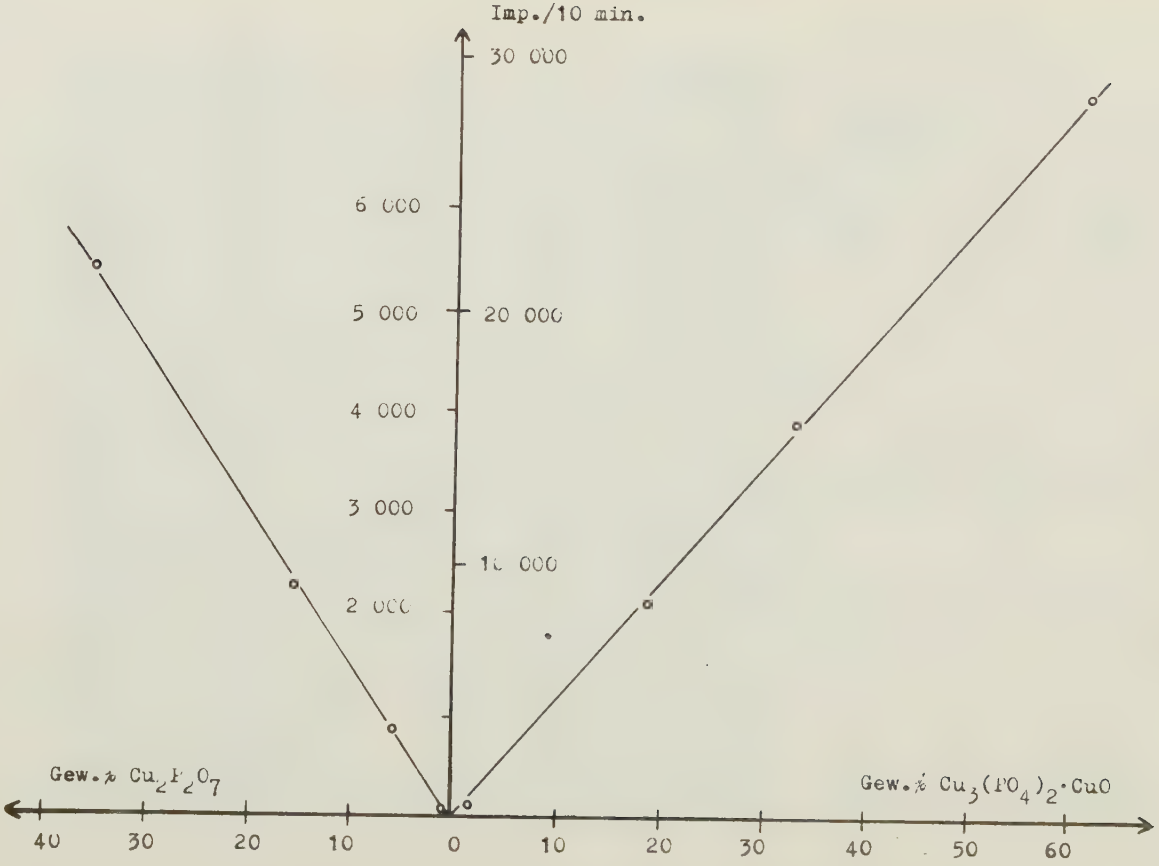
Die Berechnung der Prozentgehalte der drei Komponenten in den Proben erfolgte unter der Annahme einer Ausbildung des $Cu_3(PO_4)_2$ im Idealverhältnis $CuO/Cu_2P_2O_7$ = 1:1.

Trägt man die Linearintensitäten gegen die prozentuale Zusammensetzung der Präparate auf, so müssen, entsprechend der Theorie von Klug und Alexander [51-52], Geraden auftreten, da die drei Gemischkomponenten praktisch den gleichen Massenabsorptionskoeffizienten für Co-K_α-Strahlung besitzen:

Substanz	Koeff.-
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$	65,8
$Cu_3(PO_4)_2$	65,1
$Cu_2P_2O_7$	64,5

Diese Koeffizienten wurden nach Glocker [53], Seite 46 mit den tabellierten Werten von Sagel [54] berechnet.

Dies ist auch eindeutig der Fall (siehe Seite 44). Damit dürfte sichergestellt sein, dass es sich tatsächlich um die


Imp./10 min.
30 000
6 000
5 000
20 000
4 000
3 000
2 000
Gew.% $Cu_2P_2O_7$
Gew.% $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60

Verbindung $Cu_3(PO_4)_2$ handelt. Bei einem Präparat mit dem Mischungsverhältnis $CuO/Cu_2P_2O_7$ = 1 konnten innerhalb der statistischen Fehlergrenzen keine Reflexe der Überschusskomponenten $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ und $Cu_2P_2O_7$ mehr ausgezählt werden.

Ausserdem zeigen diese Messungen, dass das $Cu_3(PO_4)_2$ keine merkliche Phasenbreite (Strukturbreite) besitzt, da bereits 1 - 2 % der Überschusskomponenten wieder röntgenographisch nachweisbar sind und auch keine messbare Verschiebung der Interferrenzlinien stattfindet.

11) Darstellung der basischen Verbindungen $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$.

a) Literaturübersicht: Die Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ ist unter dem Namen Libethenit als Mineral schon sehr lange bekannt und auch in ihrer Struktur untersucht: sie ist orthorhombisch mit der Symmetriegruppe 2/m 2/m 2/m (Strunz [55]). Ebenso wurde die künstliche Darstellung des Libethenits schon von Debray l.c. und Friedel und Sarasin [56] um die Mitte des vorigen Jahrhunderts durchgeführt.

Nach Guerin [14-15] ist diese Verbindung das einzige Cu-orthophosphat, das in wässriger Lösung nicht hydrolysierbar ist. Alle stärker sauren Phosphate hydrolysieren in wässriger Lösung unter Bildung des Libethenits, meist allerdings erst in der Hitze. Eine weitergehende Hydrolyse zu noch stärker basischen Phosphaten findet nicht statt, selbst nicht beim Erhitzen der Lösungen auf 250° (vgl. Debray l.c.).

Die Formulierung des Libethenits als basisches Cu-phosphat und die Hydroxylnatur des in der Verbindung enthaltenen H_2O wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Heritsch 57).

Die wasserfreie Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ wurde zwar schon von verschiedenen Autoren (Debray l.c. Caven und Hill [58]) durch Glühen des Libethenits dargestellt, doch sind die Vorgänge beim Erhitzen noch nicht näher untersucht.

b) Darstellung des Libethenits: Die Darstellung des Libethenits erfolgt am besten nach der Methode von Ephraim und Rosetti [11]:

0,3 Mol $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (Malachit) werden langsam in eine stark gerührte Lösung von 0,4 Mol H_3PO_4 in 500 ml H_2O eingetragen, wobei sich sofort CO_2 entwickelt. Man erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbad, saugt ab und trocknet bei 110°.

Da meist noch Anteile von $CuHPO_4 \cdot H_2O$ als blaue Partikel zu erkennen waren, wurde das graugrüne Salz nochmals in 500 ml H_2O suspendiert, etwas $CuSO_4$ zugesetzt (vgl. Debray l.c.) und noch einige Zeit unter mechanischem Rühren gekocht.

Man erhalt so ein graugrünes Salz, das in kleinen Stäbchen kristallisiert und als feines Pulver anfallt. Es ist löslich in Säuren und in NH_3.

Die röntgenographischen Daten sind in Diagramm 10 angegeben. Sie sind bis auf einige kleine Abweichungen mit dem von Hanawalt l.c. veröffentlichten Diagramm in Übereinstimmung.

Analyse des bei 110° getrockneten Produktes:

	berechnet für $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$	gefunden		
CuO	66,54 %	66,1 %	65,9 %	66,1 %
P_2O_5	29,69 %	29,5 %	29,4 %	29,4 %
H_2O	3,77 %	4,5 %	4,6 %	4,5 %

Der Wassergehalt wurde durch mehrstündiges Glühen der Substanz bei 870° bestimmt.

Der erhöhte H_2O-Gehalt von 4,5 % - gegenüber dem für Libethenit berechneten von 3,8 % - dürfte auf Kapillarwasser zurückzuführen sein, was bei feinkristallin anfallenden Pulvern öfter gefunden wird (vgl. Guillemin l.c.). Basset und Bedwell l.c. formulieren allerdings auf Grund ihrer Analysenwerte (ebenfalls 4,5 %) ein 1,2-Hydrat: $Cu_4P_2O_9 \cdot 1,2H_2O$.

c) Vorgänge beim Erhitzen des Libethenits: Beim Glühen auf 870° geht der graugrüne Libethenit in das wasserfreie, olivgrüne

und ebenfalls sehr feinkristalline $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ über, wobei das Wasser nach thermogravimetrischen Messungen von Guillemin l.c. erst bei 650° völlig entweicht. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Abb. 3 gezeigten thermogravimetrischen Kurve. Danach wird ein Teil des H_2O schon zwischen 350° und 400° abgegeben, der Haupteffekt beginnt jedoch erst bei etwa 500°.

Im Mikroskop lassen sich kleine Stäbchen erkennen, die in ihrer Form dem Ausgangsprodukt Libethenit ähneln. Die Substanz ist leicht löslich in Säuren und in NH_3.

Analyse des bei 870° geglühten Produktes:

	berechnet für $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$	gefunden	
CuO	69,14 %	69,0 %	69,0 %
P_2O_5	30,86 %	30,9 %	31,0 %

Wie die DTA (Abb. 11) zeigt, beginnt die Abgabe des Hydroxyl-H_2O erst bei rund 500°. Der bei etwa 700° ablaufende exotherme Effekt dürfte auf die Bildung des neuen $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Gitters zurückzuführen sein.

d) Darstellung einer $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Tieftemperaturmodifikation:

Am Verlauf der DT-Kurve in Abb. 11 ist bemerkenswert, dass der exotherme Effekt, der auf eine Gitterneubildung zurückzuführen sein dürfte, erst bei einer rund 200° höheren Temperatur abläuft als die H_2O-Abgabe des Libethenits beginnt. Es lag daher der Verdacht nahe, dass zwischen 500° und 600° eine Tieftemperaturmodifikation (TTM) des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ entsteht, die dann bei 700° in dessen Hochtemperaturmodifikation (HTM) übergeht.

Es wurde daher eine Probe von Libethenit 100 Stunden bei 540° getempert, nach welcher Zeit praktisch das gesammte H_2O entfernt war, wie eine nachfolgende Analyse ergab. Man erhält so ein bei 540° braun aussehendes feines Pulver, das beim Abkühlen graugrün wird. Es besteht, wie auch der Libethenit, aus kleinen Stäbchen. Diese als TTM bezeichnete Substanz besitzt ein zwar nur schwach ausgeprägtes, aber charakteristi-

sches Röntgendiagramm, dessen d- und I-Werte in Diagramm 11 angegeben werden. Sie ist ebenfalls leicht löslich in Säuren und in NH_3.

Wie die DTA (Abb. 12) zeigt, entsteht bei etwa 700° aus der TTM die HTM des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$. Diese Umwandlung ist nicht reversibel.

Diese TTM ist durch eine Reaktion in fester Phase nicht darstellbar. Auch nach 150-stündigem Tempern eines Gemisches von 2 Mol CuO mit 1 Mol $Cu_2P_2O_7$ bei 600° liegen die Ausgangssubstanzen noch unverändert vor.

e) Darstellung der $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-Hochtemperaturmodifikation:

Ausser durch Erhitzen von Libethenit auf 870° entsteht die $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-HTM auch durch eine Reaktion im festen Zustand, wenn man ein Gemisch von 1 Mol $Cu_2P_2O_7$ und 2 Mol CuO im Achatmörser gut homogenisiert und etwa 40 Stunden bei 870° tempert. Es bildet sich hierbei ein dunkelgrünes, feinkristallines Pulver (keine Stäbchen, wie bei der aus Libethenit erzeugten HTM).

Diagramm 12 zeigt das Röntgendiagramm eines Produktes, das 400 Stunden bei 870° geglüht wurde. Es entspricht - bis auf einige, allerdings ausgeprägte Abweichungen in den Intensitätsverhältnissen - dem Diagramm der $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-HTM, die durch Tempern des Libethenits erhalten wurde (Diagramm 13).

Daneben zeigen die Diagramme der nach den beiden Darstellungsverfahren hergestellten $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-HTM nur e i n e n wesentlichen Unterschied, der in der folgenden Tabelle angegeben ist. Ansonsten stimmen die Reflexlagen in den beiden Diagrammen recht gut überein.

Diese Abweichungen sind ohne eine genaue Kenntnis der Kristallstruktur nicht einwandfrei zu deuten.

Ausgangsmaterial	Vorbehandlung	d-Werte	I-Werte	Bemerkungen
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$	50 h 870°	3,62 3,59	63 81	Doppel- reflex
	100 h 870°	3,61 3,58	66 90	Doppel- reflex
Auch bei sehr langen Temperzeiten bleibt dieser Doppelreflex als solcher erhalten.				
$Cu_2P_2O_7$ + 2 CuO	50 h 870°	3,60 3,58	169 93	Doppel- reflex
	400 h 870°	3,60	520	
Hier tritt bei kurzen Temperzeiten zwar auch ein Doppelreflex auf (mit umgekehrtem Intensitätsverhaltnis), bei längerem Erhitzen entsteht jedoch aus diesem Doppelreflex eine einfache Linie mit sehr hoher Intensität.				

12) Die Verbindungen $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$.

a) Literaturübersicht: Die Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ ist ebenfalls schon sehr lange als Mineral bekannt und in der Natur weit verbreitet. Wegen ihres teilweisen amorphen Aussehens und ihrer Tendenz, je nach der äusseren Kristallform wechselnde Mengen H_2O zu adsorbieren, erhielt sie eine ganze Reihe von Namen (Pseudomalachit, Dihydrit, Lunnit, Ehlit, Phosphorochalcit, Thrombolith u.a.). Erst Berry [59] konnte zeigen, dass es sich dabei stets um die Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot aq$ handelt. Sie hat eine dunkelgrüne Farbe und gehört zur monoklinen Kristallklasse.

Die wasserfreie Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

b) Darstellungsmöglichkeit für das $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$:

Die Synthese dieser Verbindung gelang erst in neuerer Zeit Guillemin l.c. durch Einwirkung eines grossen Überschusses an Malachit auf H_3PO_4 (2 Mol $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ auf 1 Mol H_3PO_4), wobei er 3 Tage im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzte. Seine Produkte enthielten aber stets noch CO_2, was bei dem verwendeten Überschuss an Cu-carbonat auch zu erwarten war. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit auf eine Darstellung des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$ verzichtet.

c) Darstellung des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$:

Die Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ lässt sich, wie das $Cu_3(PO_4)_2$, durch eine Reaktion im festen Zustand darstellen. Man tempert ein gut homogenisiertes Gemisch von 1 Mol $Cu_2P_2O_7$ mit 3 Mol CuO 40 Stunden lang bei 870°. Die so erhaltene dunkelgrüne Substanz zeigt ein völlig neues Röntgendiagramm (Diagramm 14). Reflexe der Ausgangsverbindungen sind nicht mehr nachweisbar.

Dieses feinkristalline Pulver weist keine ausgeprägte Kristallform auf. Auch durch 400-stündiges Tempern bei 870° lassen sich keine grösseren Kristalle herstellen. Das Diagramm ist jedoch sehr linienreich, was auf eine komplizierte Struktur des Kristallgitters hindeutet. Bei der DTA treten keinerlei thermischen Effekte auf. Die Substanz ist löslich in Mineralsäuren und in NH_3.

Tempert man Gemische von 1 Mol $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ mit 1 Mol CuO bei 870°, so findet nur eine sehr langsame Umsetzung statt. Auch nach 200 Stunden sind die Reflexe der Ausgangsverbindungen noch zu erkennen.

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die benötigte Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur, wie bei allen Reaktionen in fester Phase, stark von der Vorbehandlung und den Herstellungsbedingungen der Reaktionspartner abhängt. So reagiert ein 60 Stunden bei 870° getempertes $Cu_2P_2O_7$ viel schwerer mit CuO bzw. $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ als ein $Cu_2P_2O_7$-Präparat, das nur eine Stunde auf 870° erhitzt wurde. Ausserdem ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von der Grösse der Berührungsfläche und damit von der Korngrösse und homogenen Verteilung der beiden Partner abhängig. Je feinkörniger das Pulvergemisch ist, desto schneller laufen die Reaktionen zu Ende. Es ist daher zweckmässig, das Tempern mehrmals zu unterbrechen und die Substanz durch Zerreiben gut zu homogenisieren und zu zerkleinern.

13) Versuche zur Darstellung einer Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$.

a) Literaturübersicht: Eine wasserhaltige Verbindung dieser Zusammensetzung wird in der älteren Literatur unter dem Namen Phosphorochalcit beschrieben. Berry l.c. konnte aber nachweisen (siehe Seite 49), dass es sich hierbei um einen Pseudomalachittyp handelt, der Phosphorochalcit also die Zusammensetzung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot aq$ hat.

Gleichzeitig schreibt aber Berry l.c. dem Mineral Cornetit, das orthorhombisch ist, die Zusammensetzung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ zu. Die Versuche von Guillemin l.c., diese Verbindung künstlich herzustellen, scheiterten jedoch.

b) Versuche zur Darstellung einer Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$:

Auch eine definierte wasserfreie Verbindung $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$ ist nicht darstellbar. Beim Tempern eines Gemisches von 1 Mol $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ mit 2 Mol CuO bzw. eines Gemisches von 1 Mol $Cu_2P_2O_7$ mit 4 Mol CuO bei 870° entsteht immer eine dunkelgrüne Substanz, die die Reflexe des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ und bei kurzen Temperzeiten noch die Linien des überschüssigen CuO zeigt. Auch nach 400-stündigem Tempern bei 870° traten keine neuen Interferrenzlinien auf, jedoch waren die CuO-Reflexe verschwunden. Das entstehende Röntgendiagramm (Diagramm 15) ist identisch mit dem des $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$, bis auf geringfügige Reflexverschiebungen und Änderungen in den Intensitätsverhältnissen.

Da eine Analyse das ursprünglich eingewogene Cu/P-Verhältnis von 3 bestätigte, muss angenommen werden, dass das $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ eine gewisse Phasenbreite für CuO besitzt, die mindestens bis zu einer Zusammensetzung "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$" reicht. Eine genauere Untersuchung über die Phasenbreite ist geplant.

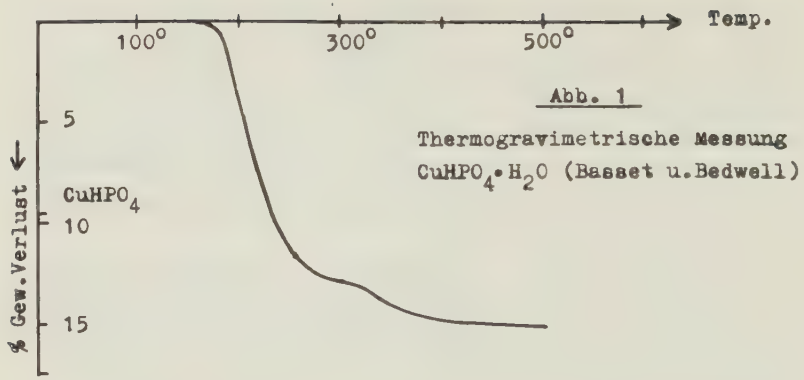


Abb. 1

Thermogravimetrische Messung
$CuHPO_4 \cdot H_2O$ (Basset u.Bedwell)

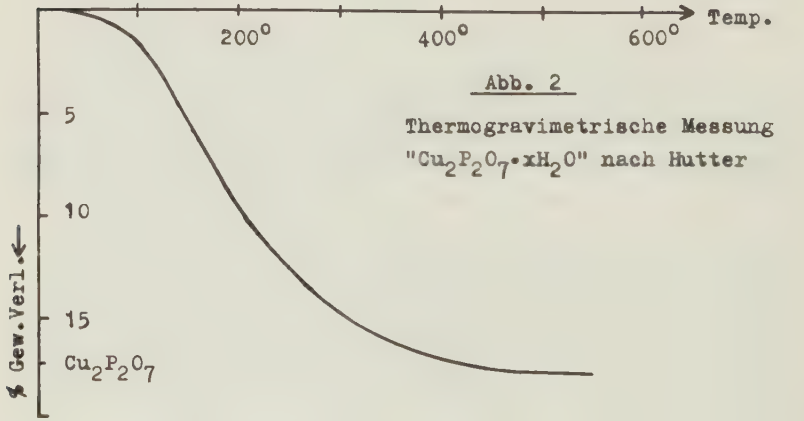


Abb. 2

Thermogravimetrische Messung
"$Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$" nach Hutter

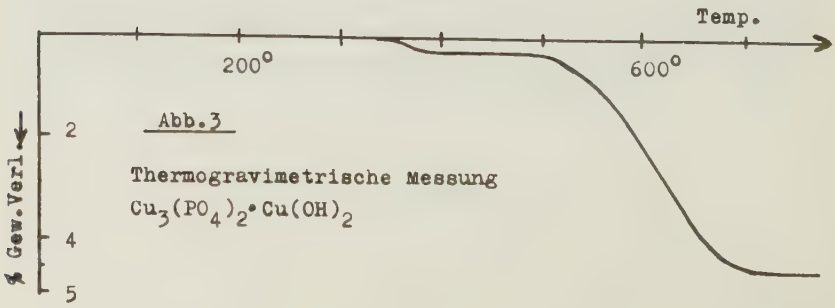


Abb.3

Thermogravimetrische Messung
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$

Abb. 4

DTA von $CuHPO_4 \cdot H_2O$
(nach Basset und Bedwell)

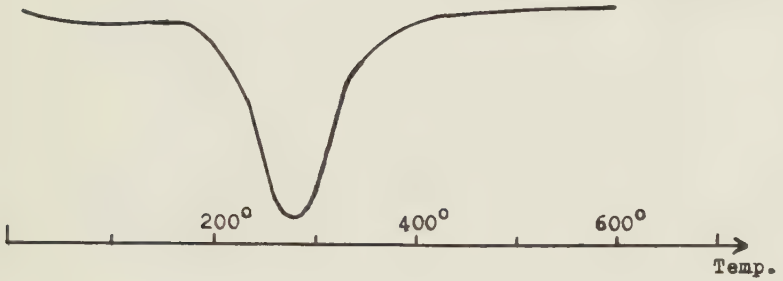


Abb. 5

DTA von $CuHPO_4 \cdot H_2O$
(aus CuO und H_3PO_4)

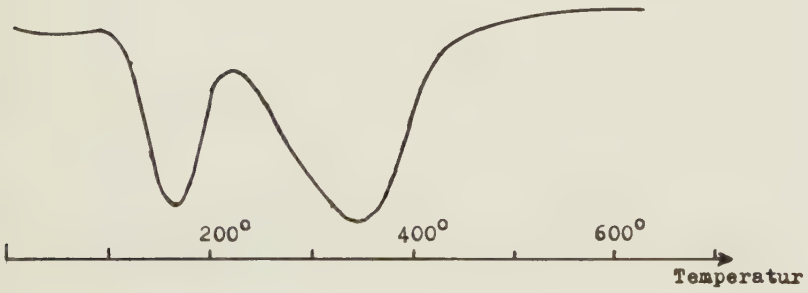


Abb. 6

DTA von $CuHPO_4$

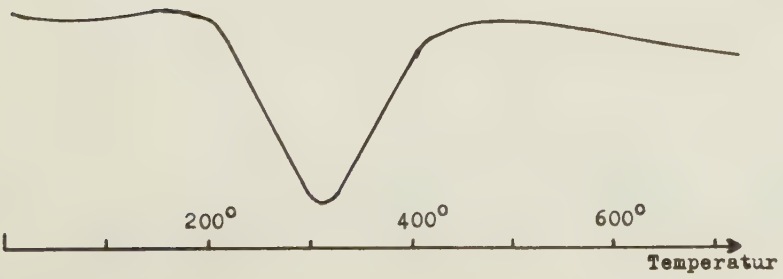


Abb. 7 DTA von "$Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$" (nach Hutter)

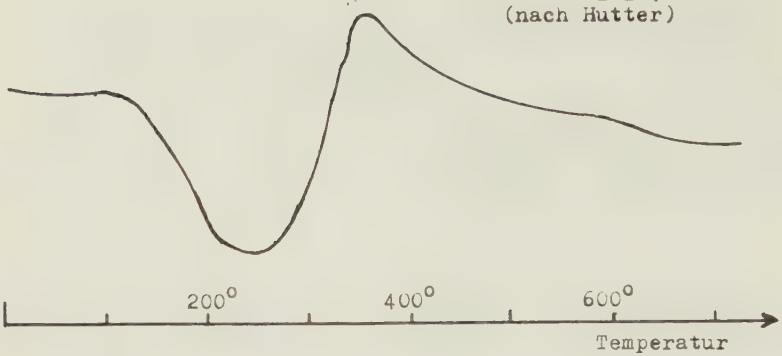


Abb. 8 DTA von $Cu_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$

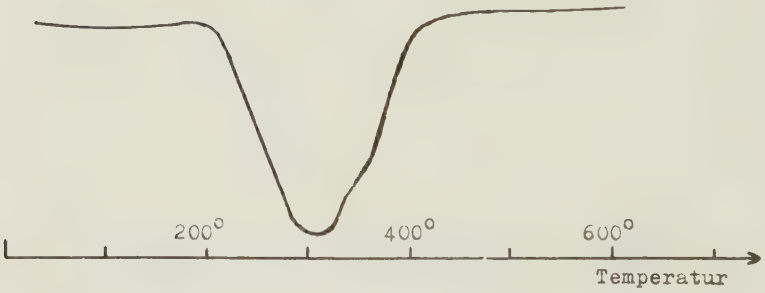


Abb. 9 DTA von "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (I)

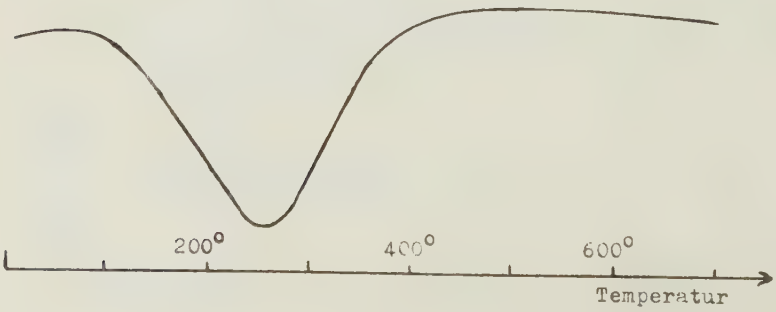


Abb. 10 DTA von $Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$ (nach Hutter)

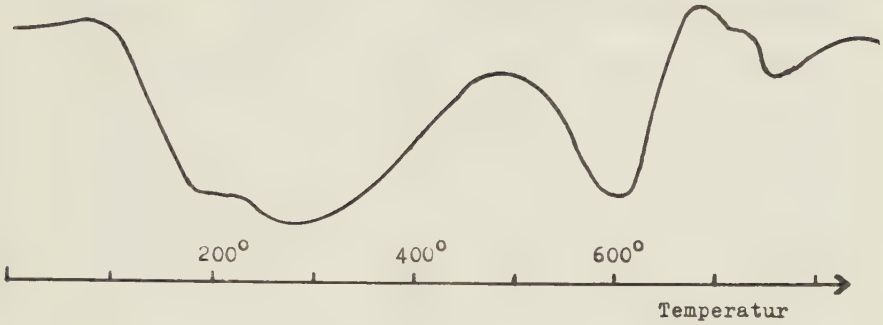


Abb. 11 DTA von $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$

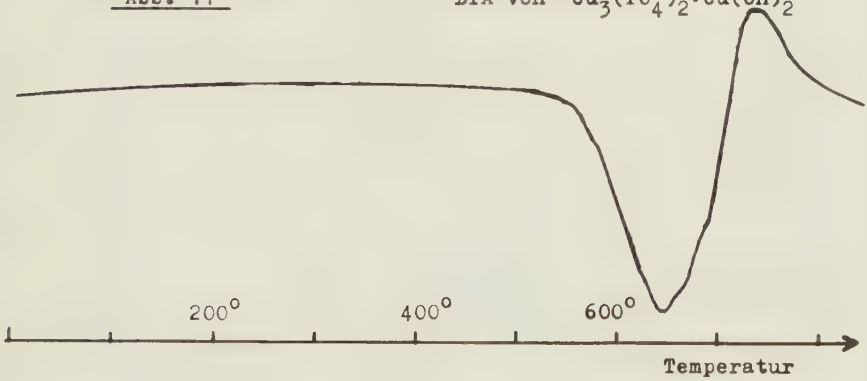


Abb. 12 DTA von $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-TTM

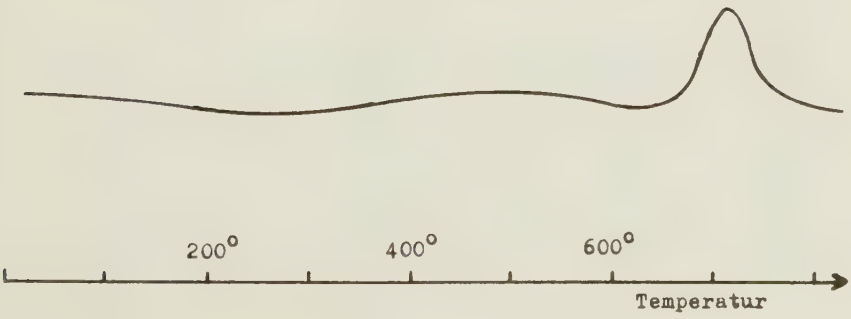


Diagramm 1 ("$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$"; 120 h 70°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
8,27	100	2,280	3
5,36	7	2,240	4
4,19	5	2,197	2
3,88	12	2,128	2
3,55	20	2,113	16
3,52	34	1,969	7
3,32	10	1,953	2
3,01	3	1,918	3
2,807	22	1,787	4
2,757	19	1,770	6
2,702	6	1,693	3
2,638	2	1,644	2
2,578	6	1,616	4
2,539	4	1,589	2
2,496	19	1,525	4
2,401	3	1,500	2

Diagramm 2 ($Cu_2P_4O_{12}$; getempert bei 430°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
6,46	9	2,436	23
5,99	38	2,414	8
4,53	21	2,325	19
4,07	22	2,295	6
3,69	22	2,270	9
3,62	6	2,183	5
3,44	22	2,166	5
3,33	69	2,081	5
3,25	12	2,024	16
2,901	100	2,015	8
2,831	19	2,001	4
2,742	66	1,857	4
2,717	16	1,775	4

Diagramm 2 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
1,731	18	1,505	5
1,703	4	1,480	4
1,670	4	1,454	9
1,626	10	1,409	3
1,589	8	1,406	3
1,557	10	1,390	5
1,518	7	1,366	4
1,515	7	1,345	7
1,508	6	1,302	4

Diagramm 3 ("$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$"; 50 h 120°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
6,21	40	2,365	20
4,48	15	2,344	9
4,32	20	2,300	9
4,07	34	2,265	38
3,28	100	2,209	32
3,20	60	2,080	17
3,08	30	2,005	10
2,975	70	1,908	16
2,913	20	1,879	9
2,828	68	1,845	19
2,745	34	1,819	11
2,589	36	1,748	16
2,422	45	1,645	11

Diagramm 4 ($CuHPO_4 \cdot H_2O$ nach Basset und Bedwell).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
5,61	2	4,27	9
5,07	100	4,14	2
4,61	7	3,22	7

Diagramm 4 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
3,06	16	1,873	3
2,979	3	1,776	4
2,968	5	1,756	3
2,876	6	1,741	3
2,757	13	1,699	12
2,602	38	1,658	11
2,546	62	1,631	2
2,414	5	1,615	5
2,377	2	1,585	3
2,355	3	1,537	7
2,311	4	1,495	3
2,141	6	1,486	3
2,119	5	1,451	2
2,080	2	1,431	2
2,049	3	1,355	3
2,029	4	1,334	4
2,003	5	1,305	5
1,996	5	1,286	3
1,981	3	1,205	4

Diagramm 5 ($CuHPO_4$; 20 h 120°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
7,93	100	2,151	9
4,10	31	2,129	4
3,07	15	2,058	4
3,01	32	2,007	9
2,864	90	1,993	17
2,812	31	1,943	4
2,552	4	1,894	2
2,434	10	1,879	3
2,399	10	1,832	6
2,327	8	1,792	5
2,300	12	1,702	3

Diagramm 5 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
1,641	10	1,487	7
1,590	3	1,436	4
1,572	7	1,415	4
1,545	4	1,387	5
1,517	3	1,332	5
1,510	6	1,297	4

Diagramm 6 ("$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (I)).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
10,26	100	2,888	12
6,24	10	2,734	8
5,14	15	2,688	12
4,64	7	2,520	8
4,23	5	2,493	6
3,99	7	2,403	10
3,45	37	2,081	9
3,09	16	2,001	8
3,00	10		

Diagramm 7 ("$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (II)).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
10,62	100	3,12	4
6,62	3	2,861	3
6,24	3	2,747	2
5,43	10	2,713	7
5,31	43	2,652	6
3,98	5	2,616	5
3,54	13	2,491	2
3,40	3	2,468	2
3,27	3	2,419	7
3,16	9	2,251	7

Diagramm 7 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
2,203	2	1,994	5
2,185	3	1,954	2
2,075	2	1,915	3
2,050	2	1,845	2

Diagramm 8 ($Cu_2P_2O_7$; 10 h 870°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
5,04	6	2,087	8
4,95	5	2,047	26
4,30	12	1,969	9
3,81	6	1,903	26
3,14	95	1,744	7
2,945	100	1,732	7
2,920	60	1,687	7
2,837	4	1,582	4
2,530	23	1,570	13
2,491	27	1,536	16
2,201	5	1,517	4
2,175	8	1,449	5
2,158	11	1,440	6

Diagramm 9 ($Cu_3(PO_4)_2$; 30 h 870°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
5,87	10	2,565	57
4,07	34	2,532	12
3,68	36	2,393	32
3,21	15	2,383	26
3,06	75	2,334	13
2,915	100	2,313	6
2,768	78	2,291	8
2,653	23	2,248	12

Diagramm 9 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
2,174	10	1,635	20
2,155	7	1,605	8
2,055	5	1,583	7
2,038	26	1,541	5
1,974	10	1,522	7
1,955	22	1,458	10
1,942	7	1,451	15
1,843	8	1,436	10
1,818	10	1,432	12
1,795	17	1,423	16
1,768	5	1,387	8
1,674	7		

Diagramm 10 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
5,76	78	2,063	3
4,78	19	1,929	3
4,72	12	1,915	5
3,70	44	1,855	6
3,61	17	1,811	3
2,898	100	1,706	9
2,634	41	1,659	5
2,616	25	1,641	5
2,598	13	1,614	8
2,551	33	1,591	3
2,520	11	1,581	9
2,437	9	1,572	7
2,404	19	1,544	9
2,369	10	1,528	3
2,338	9	1,502	3
2,304	12	1,469	3
2,258	6	1,452	

Diagramm 11 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-TTM; 150 h 540°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
5,70	32	2,369	64
3,96	24	2,346	31
3,86	19	2,312	27
3,72	24	2,289	19
3,66	91	2,248	18
3,37	23	2,166	16
3,30	20	2,080	11
3,18	97	2,044	13
3,07	50	1,999	20
2,859	47	1,958	15
2,807	99	1,790	20
2,747	58	1,776	16
2,618	89	1,643	19
2,594	100	1,579	28
2,525	68	1,444	28
2,418	31		

Diagramm 12 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ aus $Cu_2P_2O_7$ und CuO; 400 h 870°.
Zum besseren Vergleich mit Diagramm 13 wurde hier der Hauptreflex nicht gleich 100 gesetzt).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
7,17	73	2,862	7
5,72	7	2,770	35
4,57	19	2,701	38
4,02	17	2,678	11
3,98	10	2,623	25
3,75	10	2,570	12
3,60	520	2,540	11
3,41	11	2,513	12
3,25	8	2,443	8
3,01	8	2,405	34
2,955	78	2,367	7
2,912	28	2,290	6

Diagramm 12 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
2,253	18	1,794	10
2,192	13	1,779	7
2,137	41	1,701	8
2,053	21	1,656	5
2,033	5	1,576	6
2,012	9	1,560	6
1,953	4	1,542	5
1,935	3	1,529	5
1,881	7	1,504	5
1,851	8	1,468	12
1,835	5	1,389	10
1,805	54	1,358	20

Diagramm 13 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ aus $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$; 100 h bei 870°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
7,18	6	2,589	8
5,72	13	2,542	22
4,58	28	2,518	15
4,03	19	2,448	15
3,76	11	2,402	12
3,61	66	2,366	11
3,58	90	2,293	11
3,41	15	2,256	24
3,26	10	2,196	8
3,01	11	2,139	34
2,957	100	2,054	16
2,916	60	2,038	7
2,864	19	2,015	9
2,773	28	1,957	6
2,705	51	1,937	5
2,682	23	1,881	9
2,625	25	1,851	21

Diagramm 13 (Fortsetzung).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
1,839	9	1,577	9
1,809	15	1,563	14
1,794	11	1,543	11
1,781	6	1,529	6
1,699	6	1,508	7
1,658	5		

Diagramm 14 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$; 400 h 870°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
7,57	11	2,186	11
7,42	44	2,120	5
4,34	12	2,107	4
4,30	7	1,902	4
3,90	100	1,878	5
3,74	13	1,815	4
3,61	9	1,798	3
3,19	3	1,777	9
3,03	31	1,723	4
2,948	63	1,705	5
2,723	6	1,675	3
2,618	15	1,631	3
2,593	8	1,600	7
2,568	22	1,587	6
2,548	5	1,556	3
2,502	67	1,504	4
2,445	6	1,458	7
2,413	7	1,438	4
2,362	9	1,419	4
2,318	6	1,403	3
2,267	20		

Diagramm 15 ("$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$"; 400 h 870°).

d-Werte	I-Werte	d-Werte	I-Werte
7,58	14	2,264	30
7,42	64	2,185	15
4,34	16	2,120	10
4,31	7	2,106	5
3,87	100	1,903	5
3,74	17	1,878	7
3,62	6	1,860	6
3,19	5	1,812	5
3,03	35	1,776	6
2,947	82	1,721	7
2,727	8	1,704	10
2,619	23	1,675	4
2,590	11	1,632	4
2,570	39	1,598	18
2,500	76	1,585	10
2,441	9	1,556	4
2,410	12	1,504	9
2,361	12	1,458	14
2,311	25		

III) Die Reduktion von Verbindungen innerhalb des Systems CuO - P_2O_5 mit Wasserstoff.

1) Verbindungen innerhalb des Systems Kupfer - Phosphor.

a) Literaturübersicht: Die ersten systematischen Untersuchungen innerhalb des Systems Cu-P wurden schon sehr frühzeitig durchgeführt, da dieses System für die Metallurgen von grossem Interesse war. Heyn und Bauer [60] fanden 1907 mit den Methoden der thermischen Analyse im Gebiet zwischen 0 und 15 Gew.% Phosphor Cu_3P als einzige Verbindung. Bis 1932 glaubte man an phosphorreicheren Produkten noch die folgenden Phosphide auf trockenem Wege (Tempern von Cu und P) dargestellt zu haben: Cu_5P_2, Cu_2P, Cu_3P_2, CuP und CuP_2. Erst mit Hilfe von tensiometrischen und röntgenographischen Untersuchungsmethoden konnte Haraldsen [61] nachweisen, dass im System Cu-P mit Phosphorgehalten über 15 Gew.% nur das CuP_2 als definiertes Produkt vorkommt. Alle übrigen in der Literatur beschriebenen Cu-phosphide sind Zufallsprodukte gewesen, die ihre Zusammensetzung den zufällig gewählten Versuchsbedingungen verdanken und daher nicht als eigene Phasen zu betrachten sind.

Als definierte Cu-phosphide existieren somit nur Cu_3P und CuP_2. Beide Phosphide besitzen aber breite Homogenitätsgebiete, über deren Phasengrenzen die Meinungen auseinandergehen.

Cu_3P kann Cu in fester Lösung nicht aufnehmen, hat jedoch in Richtung Phosphor ein Phasengebiet, dessen Reichweite noch nicht genau bekannt ist. Nach tensiometrischen Untersuchungen von Haraldsen l.c. reicht es mindestens bis zur Zusammensetzung $CuP_{0,38}$. Hutter l.c. findet aber auch noch für ein Phosphid $CuP_{0,47}$ das gleiche Röntgendiagramm wie für $CuP_{0,33}$ (Cu_3P) und vermutet, dass der Löslichkeitsbereich für P in Cu_3P bis etwa zu einer Zusammensetzung $CuP_{0,5}$ reicht.

CuP_2 vermag ebenfalls P in fester Lösung aufzunehmen, wobei sich das Lösungsgebiet nach Haraldsen l.c. mindestens bis zur Zusammensetzung $CuP_{2,9}$ erstreckt, während nach tensiometrischen Messungen des gleichen Autors keine Löslichkeit von Cu in CuP_2 feststellbar ist. Demgegenüber findet Hutter l.c.,

dass ein Phosphid $CuP_{1,4}$ das gleiche Röntgendiagramm zeigt wie das CuP_2. Er glaubt daher, ein Homogenitätsgebiet für Cu in CuP_2 bis zu einer Zusammensetzung CuP annehmen zu müssen.

Offenbar bedarf die Festlegung der Phasenbreiten der beiden Phosphide noch einer eingehenden, über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehenden Untersuchung.

b) Darstellung von Cu_3P und CuP_2 aus den Elementen:

Zum Nachweis der bei der Reduktion entstehenden Zwischen- und Endprodukte wurden die Röntgendiagramme von Cu_3P und CuP_2 benötigt (das ausserdem erforderliche Diagramm von metallischem Cu wurde unter Verwendung von Elektrolytkupfer der Firma Merck hergestellt). Die Darstellung dieser Phosphide erfolgte nach den Vorschriften von Haraldsen l.c. Die von diesen Substanzen erhaltenen Röntgendiagramme stimmen mit denen von Haraldsen l.c. und Hutter l.c. überein.

Darstellung von Cu_3P:

Die für einen Umsatz $3\ Cu + P \longrightarrow Cu_3P$ berechneten Mengen von Cu (Elektrolytkupfer; Merck) und rotem Phosphor (Merck) werden in einem evacuierten, abgeschmolzenen Supremaxglasröhrchen 20 Stunden auf 640° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann nach dem Homogenisieren in einer evacuierten Quarzampulle zum Schmelzen gebracht und 5 Stunden bei 1000° getempert.

Man erhält so ein graues Produkt von metallischem Aussehen, das sehr hart, aber spröde ist. In HNO_3 ist es löslich.

Darstellung von CuP_2:

Zur Darstellung von CuP_2 werden die berechneten Mengen von Cu_3P und rotem Phosphor ($Cu_3P + 5\ P \longrightarrow 3\ CuP_2$) gut homogenisiert und in einem evacuierten, abgeschmolzenen Quarzrohr 24 Stunden bei 600° getempert.

Das entstehende CuP_2 ist ein grauschwarzes, körniges Pulver ohne metallisches Aussehen. Es löst sich in heisser HNO_3. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (nach Hutter l.c. ab 550°) gibt das CuP_2 Phosphor ab und geht in das Cu_3P über. Bei 632° hat es nach Haraldsen einen mittleren Zersetzungsdampfdruck von 18 Torr, bei 765° einen solchen von 1 atm.

2) Der Verlauf der Reduktion von Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$.

a) Literaturübersicht: Ausser Rose [62] (1832) und Abel [63] (1865) - deren Arbeiten aber den heutigen kritischen Betrachtungen nicht mehr standhalten können - hat sich bisher nur Hutter l.c. mit der Reduktion von Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$ mit H_2 zu Cu-phosphiden befasst. Seine Aussagen über die dabei auftretenden Zwischenverbindungen beruhen jedoch nur auf analytischen Untersuchungen und bedürfen daher noch einer röntgenographischen Nachprüfung. Lediglich die Endprodukte wurden von ihm auch röntgenographisch untersucht.

Als Ausgangsprodukte für die Reduktion verwendet er die in der folgenden Tabelle angeführten Substanzen, deren Darstellung auf Seite 30 und 39 beschrieben wurde. Das Cu-metaphosphat isolierte er als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Ortho- und Pyrophosphate bei Temperaturen unterhalb 300°. Die Tabelle enthält gleichzeitig die von Hutter gefundenen Temperaturen für den Reduktionsbeginn.

Verwendete Phosphate	Vorbehandlung	Reduktionsbeginn
Cu-orthophosphat	wasserhaltig	<290°
	geglüht 800°	300°
Cu-pyrophosphat	wasserhaltig	275°
	geglüht 800°	340°
Cu-metaphosphat		325°

Da es sich bei diesen Reduktionen um Reaktionen handelt, an denen feste Phasen beteiligt sind, ist es problematisch, Angaben über die Temperatur zu machen, bei der die Reduktion einsetzt. Das gleiche gilt für die Reduktionsdauer. Diese beiden Werte hängen stark vom Zustand (Aktivität) der Präparate, dem Trocknungsgrad und der Strömungsgeschwindigkeit des H_2 ab, d.h. vom Partialdruck des Reaktionsproduktes H_2O.

Unter diesen Gesichtspunkten dürften die auf Seite 72 veröffentlichten - von den Daten von Hutter abweichenden - Angaben hinsichtlich der Temperatur des Reduktionsbeginns verständlich werden. Das gleiche gilt auch für die übrigen in dieser Arbeit angegebenen Reaktionstemperaturen.

Nach Hutter l.c. verläuft die Reduktion der oben angeführten drei Phosphate gleichartig (siehe unten). Auch zwischen wasserhaltigen und wasserfreien Substanzen besteht nur ein Unterschied hinsichtlich der Temperatur des Reduktionsbeginns.

Er verwendete für seine Untersuchungen eine geschlossene Reduktionsapparatur mit einem geschlossenen H_2-Kreislauf. Der gebildete Wasserdampf wurde durch P_4O_{10} gebunden. Aus der Abnahme des H_2-Partialdruckes konnte er den Ablauf der Reaktion verfolgen und aus der verbrauchten H_2-Menge auf die Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte schliessen.

Unterhalb 300° entstehen nach Hutter l.c. jeweils rotbraune, hygroskopische Produkte, die nach analytischen Untersuchungen aus metallischem Cu, Cu^{II}-metaphosphat und HPO_3 bestehen (Hutter wählt für das Metaphosphat die Schreibweise $Cu(PO_3)_2$). Dabei soll zuerst unter Freisetzung von Cu und HPO_3 ein Übergang zu Cu^{I}-metaphosphat stattfinden, das beim Abkühlen in Cu^{II}-metaphosphat und Cu disproportioniert. Eine Weiterreaktion erfolgte bei diesen Temperaturen nicht.

Einen eindeutigen Nachweis für das Auftreten von Cu^{I}-metaphosphat konnte Hutter nicht erbringen; er verweist lediglich auf dessen Existenzmöglichkeit, wobei er sich auf Untersuchungen von Auger [64] aus dem Jahr 1907 stützt.

Von 350° an wird nach Hutter auch das Cu^{I}-metaphosphat durch H_2 reduziert, wobei Cu-phosphide entstehen. In gleicher Weise reagiert auch das Gemisch aus Cu und HPO_3 (HPO_3 allein wird bei diesen Temperaturen von H_2 nicht angegriffen). Eine rasche Reaktion erfolgte allerdings erst ab etwa 600°. Die Phosphide bzw. Phosphidgemische mit hohem Phosphorgehalt sind jedoch bei hohen Temperaturen instabil und gehen unter Freisetzung von elementarem P langsam in Cu_3P über (vgl.Seite 67).

Die Reduktionsergebnisse von Hutter lassen sich folgendermassen darstellen (für die entstehenden Phosphide wurden die von Hutter verwendeten Formeln übernommen, obwohl es sich hierbei um Gemische aus Cu_3P und CuP_2 mit entsprechenden, nicht genau bekannten Phasenbreiten handelt).

I $2\ Cu_3(PO_4)_2 + 5\ H_2 \xrightarrow{290^\circ} 4\ Cu + 2\ Cu^{I}PO_3 + 2\ HPO_3 + 4\ H_2O$

II $2\ Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} Cu + Cu(PO_3)_2$

I+II $2\ Cu_3(PO_4)_2 + 5\ H_2 \xrightarrow{290^\circ} 5\ Cu + Cu(PO_3)_2 + 2\ HPO_3 + 4\ H_2O$

$2\ Cu_3(PO_4)_2 + 16\ H_2 \xrightarrow{375^\circ} 6\ CuP_{0,67} + 16\ H_2O$

$\xrightarrow{880^\circ} 6\ CuP_{0,47} + 1,1\ P$ (entweicht)

I $2\ Cu_2P_2O_7 + 3\ H_2 \xrightarrow{290^\circ} 2\ Cu + 2\ Cu^{I}PO_3 + 2\ HPO_3 + 2\ H_2O$

II $2\ Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} Cu + Cu(PO_3)_2$

I+II $2\ Cu_2P_2O_7 + 3\ H_2 \xrightarrow{290^\circ} 3\ Cu + Cu(PO_3)_2 + 2\ HPO_3 + 2\ H_2O$

$2\ Cu_2P_2O_7 + 11\ H_2 \xrightarrow{375^\circ} 4\ CuP_{0,70} + 1,2\ HPO_3 + 10,4\ H_2O$

$\xrightarrow{900^\circ} 4\ CuP_{0,43} + 1,08\ P$

I $2\ Cu(PO_3)_2 + H_2 \xrightarrow{325^\circ} 2\ Cu^{I}PO_3 + 2\ HPO_3$

II $2\ Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} Cu + Cu(PO_3)_2$

I+II $2\ Cu(PO_3)_2 + H_2 \xrightarrow{325^\circ} Cu + Cu(PO_3)_2 + 2\ HPO_3$

$2\ Cu(PO_3)_2 + 9\ H_2 \xrightarrow{375^\circ} 2\ CuP_{1,4} + 1,2\ HPO_3 + 8,4\ H_2O$

---

b) Allgemeines zu den Reduktionsversuchen und dem röntgenographischen Nachweis der dabei auftretenden Zwischenstufen:
Zur Darstellung von Cu-phosphiden durch Reduktion mit H_2 kann man entweder von Verbindungen oder von Mischungen innerhalb des Systems $CuO-P_2O_5$ ausgehen, in denen ein entsprechendes Cu/P-Verhältnis vorliegt. Mischungen sind weniger geeignet, da meist eine getrennte Reduktion der einzelnen Komponenten stattfindet. Als Ausgangssubstanzen dienten daher die gut kristallisierten Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$.

Zur Herstellung definierter Cu-phosphide muss man jedoch voraussetzen, dass während der Reduktion kein Phosphor und kein HPO_3 ausgetragen wird. Diese Voraussetzung ist bei den P-reichen Verbindungen aber nicht erfüllt (siehe Seite 74).

In der vorliegenden Arbeit wurden Reduktionsversuche unter wechselnden Bedingungen durchgeführt und die auftretenden Röntgendiagramme ausgewertet. Dabei wurden sowohl die Reaktionstemperaturen als auch die Reaktionsdauer variiert. Die Versuche waren in jedem Fall reproduzierbar und wurden alle doppelt oder mehrfach ausgeführt.

Um unter vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten, wurden die Präparate bei der entsprechenden Temperatur in den Ofen gegeben und nach der jeweiligen Reaktionsdauer sofort aus dem heissen Teil des Rohres in eine gekühlte Zone gebracht und dort abgeschreckt (vgl. Seite 11). Auf diese Weise wurde versucht, Cu^I-phosphate, die bei Zimmertemperatur möglicherweise metastabil sind, als Zwischenstufen zu fassen und röntgenographisch nachzuweisen.

Der röntgenographischen Analyse sind allerdings in Bezug auf ihre Empfindlichkeit Grenzen gesetzt. Besonders infolge geringer Teilchengrösse und Gitterstörungen (hervorgerufen durch das Abschrecken) kann der röntgenographische Nachweis - vor allem beim ersten Auftreten von Phasen - wenig empfindlich sein. Es ist daher notwendig, bei der Reduktion von möglichst durchkristallisierten Substanzen auszugehen und besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, dass bei der Reduktion ebensolche Produkte entstehen.

Einige Proben wurden daher nicht abgeschreckt, sondern im Rohr langsam erkalten lassen, um möglicherweise auftretende Zwischenverbindungen, die bei der Reduktionstemperatur zunächst nur schlecht kristallisiert sind oder im Laufe der Abkühlung eine Umwandlung durchmachen, die Gelegenheit zur Kristallisation zu geben. Dies war vor allem für den Nachweis des bei der Reduktion als Zwischenstufe auftretenden $Cu_2P_4O_{12}$ nötig, das in den meisten Präparaten röntgenographisch nur schwer zu erkennen war.

In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen für den Reduktionsbeginn bei den verschiedenen Substanzen angeführt (vgl. dazu aber Seite 68). Die Strömungsgeschwindigkeit betrug stets - wie auch bei allen anderen Reduktionsversuchen - 10 Liter/h, bei einem inneren Rohrdurchmesser von 20 mm. Es wurde jeweils etwa 1 g Substanz eingesetzt.

Substanz	Temperatur
$Cu_2P_4O_{12}$	350°
$Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$ (nach Hutter)	180°
$Cu_2P_2O_7$ (geglüht 870°)	220°
$CuHPO_4 \cdot H_2O$	180°
$CuHPO_4$	180°
"$Cu_3(PO_4)_2 \cdot aq$" (nach Hutter)	180°
$Cu_3(PO_4)_2$ (geglüht 870°)	200°
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$	180°
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$	200°
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$	200°
"$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$"	200°

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, erfolgt die Reduktion der wasserhaltigen Verbindungen stets unterhalb der Temperatur, die für die entsprechenden wasserfreien Produkte benötigt wird. Sonstige Unterschiede im Reaktionsablauf sind nicht erkennbar (vgl. auch Seite 69). Als Ausgangsprodukte für die Reduktion wurden stets die wasserfreien Substanzen verwendet.

c) Reduktionsversuche (Tabellen 1 bis 6; Seite 77 bis 79):
Die bei der Reduktion intermediär entstehende und von Hutter l.c. analytisch gefundene HPO_3 kann röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Ihre Anwesenheit macht sich lediglich durch die Hygroskopizität der Präparate bemerkbar.

Cu^I-phosphate und besonders das von Hutter formulierte Cu^I-metaphosphat sind röntgenographisch nicht nachweisbar. Trotzdem ist das intermediäre Auftreten eines Cu^I-metaphosphates sehr wahrscheinlich: Hutter findet bei der Reduktion von Cu^{II}-metaphosphat bei 325° immer nur einen Verbrauch von 0,5 Mol H_2 pro Mol Metaphosphat (siehe Seite 70), was nur so zu erklären ist, dass hierbei Cu^I-metaphosphat entsteht. Dieses wird bei 325° nicht weiterreduziert und disproportioniert beim Abkühlen in metallisches Cu und $Cu_2P_4O_{12}$. Die Molekülgrösse des Cu^I-metaphosphates ist unbekannt und wird in dieser Arbeit in Anlehnung an Hutter als Cu^IPO_3 angegeben.

d) Darstellung von Cu_3P durch Reduktion (Tabelle 1; Seite 77):
Als Ausgangsprodukt diente die Verbindung "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$".

Bei der Reduktion treten als rontgenographisch nachweisbare Stufen Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ und schliesslich Cu_3P auf. Aus der schwachen Hygroskopizität einiger Präparate (siehe Tabelle 1) kann auf die Anwesenheit von HPO_3 geschlossen werden.

Bei Temperaturen unterhalb 300° bekommt man kein Cu_3P, da das intermediär entstehende Cu^I-metaphosphat bei dieser Temperatur nicht weiterreduziert wird (vgl. Seite 69 und 77). Man erhalt auf diese Weise nach dem Abkuhlen stets ein Gemisch von metallischem Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ und HPO_3 (HPO_3 aus $P_4O_{10} + H_2O$?).

Ab 300° erfolgt eine Weiterreduktion zu Cu_3P. Im Gegensatz zum präparativ dargestellten $Cu_2P_4O_{12}$, das erst von 350° an reduziert wird, reagiert das intermediär gebildete Cu^IPO_3 bei den hier beschriebenen Reduktionsversuchen schon bei 300° mit H_2.

Unter Heranziehung der Ergebnisse von Hutter l.c. lässt sich die Reduktion des "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$" folgendermassen deuten:

$$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO \xrightarrow{<300^\circ} 5\ Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3$$
$$(\ 4\ Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} 2\ Cu + Cu_2P_4O_{12}\ )$$
$$5\ Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3 \xrightarrow{>300^\circ} 2\ Cu_3P$$

Die Frage, ob noch weitere, röntgenographisch nicht nachweisbare Zwischenstufen an der Reaktion teilnehmen, konnte mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht geklärt werden.

Bei einigen Versuchen wurde der Gewichtsverlust sowie die gebildete H_2O-Menge bestimmt. Diese Versuche ergaben, dass die ausgewogene Wassermenge innerhalb der Fehlergrenzen dem Sauerstoffverlust der Proben entsprach. Eine Austragung von P_4O_{10} und Phosphor konnte nicht festgestellt werden.

e) Versuche zur Darstellung von CuP_2 (Tabelle 2; Seite 77):

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung von CuP_2 durch Reduktion schien auf Grund des Cu/P-Verhältnisses das $Cu_2P_4O_{12}$ geeignet zu sein.

Die Reduktion verläuft analog wie beim "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$" mit Cu und Cu_3P als röntgenographisch nachweisbare Zwischenstufen. Wie man aber sieht, lässt sich durch Reduktion der Verbindung $Cu_2P_4O_{12}$ das Phosphid CuP_2 nicht darstellen, da während der Reduktion Phosphor und HPO_3 ausgetragen werden und sich an den kalten Teilen des Rohres niederschlagen; gleichzeitig entstehen sehr geringe, nur durch den Geruch wahrnehmbare PH_3-Mengen. Es kommt also schon während der Reduktion zu einer Verflüchtigung von HPO_3, während der entweichende elementare Phosphor durch die thermische Zersetzung von CuP_2 entsteht. Diese Zersetzung ist umso grösser, je höher die Reduktionstemperaturen und je langer die Reaktionsdauer sind (siehe Seite 80).

Die Reduktion lasst sich folgendermassen beschreiben:

$$3\ Cu_2P_4O_{12} \xrightarrow{<350^\circ} 6\ Cu^{I}PO_3 + 6\ HPO_3 \text{ (nach Hutter)}$$
$$(\ 4\ Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} 2\ Cu + Cu_2P_4O_{12}\ )$$
$$6\ Cu^{I}PO_3 + 6\ HPO_3 \xrightarrow{>350^\circ} 2\ Cu_3P + 10\ HPO_3 \text{ (entweicht teilweise)}$$
$$\xrightarrow{>350^\circ} 6\ CuP_2 \text{ (theoretisch)}$$

$$6\ CuP_2 \xrightarrow[\text{Zersetzung}]{600^\circ} 2\ Cu_3P + 10\ P$$ (teils vom Cu_3P in fester Lösung aufgenommen)

Im Gegensatz zu dem von Hutter l.c. verwendeten Cu^{II}-metaphosphat, das bereits bei 325° mit H_2 reagierte, beginnt die Reduktion des nach Seite 20 präparativ dargestellten $Cu_2P_4O_{12}$ erst bei 350°, so dass die erste Reduktionsstufe nicht aufgefunden werden konnte, da sofort eine Weiterreduktion zu Cu_3P bzw. CuP_2 erfolgte.

Die bei der Reduktion intermediar entstehende HPO_3 bewirkt ein Zusammenbacken der Präparate, so dass das H_2 nicht mehr in das Innere der Substanzen eindringen kann und so keine weitere Reduktion erfolgt. Es ist daher notwendig, die Produkte öfters aus dem Ofen zu nehmen und sie im Mörser zu zerkleinern. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes und der gebildeten H_2O-Menge ist daher hier nicht durchführbar. Das gleiche gilt auch für die im nächsten Kapitel beschriebenen Reduktionsversuche.

f) Darstellung von Gemischen aus Cu_3P und CuP_2 (Tabellen 3-6):

In den Tabellen 3 bis 6 sind die Reduktionsversuche an $Cu_2P_2O_7$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ beschrieben, bei denen Gemische aus Cu_3P und CuP_2 entstehen sollten.

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ (Tabelle 3): Als Endprodukt der Reduktion ergibt sich röntgenographisch ein reines Cu_3P-Präparat. Eine Austragung von Phosphor ist visuell nicht nachweisbar, was auch die Analyse bestätigt (siehe Seite 80). Das Cu_3P hat also eine gewisse Phasenbreite in Richtung Phosphor.

Die Reduktion lässt sich folgendermassen formulieren:

$$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO \xrightarrow{\leq 300^\circ} 4\ Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3$$

$$(\ 4\ Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} 2\ Cu + Cu_2P_4O_{12}\ )$$

$$4\ Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3 \xrightarrow{>300^\circ} 5\ CuP_{0,40}$$ ("Cu_3P" mit Phasenbreite)

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ (Tabelle 4): Als Endprodukt der Reduktion bei 400° entsteht ein Gemisch von Cu_3P und CuP_2, ohne dass bei

dieser Temperatur schon P bzw. HPO_3 entweicht. Bei 600° wird Phosphor jedoch in merklichen Mengen ausgetragen und das Endprodukt zeigt ein reines Cu_3P-Diagramm. Wie die Analyse zeigt (Tabelle 7), hat man auch hier ein Cu_3P-Präparat mit durch zusätzlich aufgenommenen Phosphor erweiterter Phasenbreite (Strukturbreite).

$$Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO \xrightarrow{<300^\circ} 3\,Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3$$
$$(\ 4\,Cu^{I}PO_3 \xrightarrow{\text{Abkühlen}} 2\,Cu + Cu_2P_4O_{12}\ )$$
$$9\,Cu + 3\,Cu^{I}PO_3 + 3\,HPO_3 \xrightarrow{>300^\circ} 4\,Cu_3P + 2\,HPO_3$$
$$\xrightarrow{>300^\circ} \text{Gemisch aus "}Cu_3P\text{" und "}CuP_2\text{"}$$
$$3\,CuP_2 \xrightarrow[\text{Zersetzung}]{600^\circ} Cu_3P + 5\,P \quad \text{(teils in fester Lösung)}$$

$Cu_3(PO_4)_2$ (Tabelle 5): Auch hier entsteht bei 400° ein Gemisch aus Cu_3P und CuP_2, jedoch wird bei dieser Temperatur bereits HPO_3 ausgetragen, wie die Analyse bestatigt (Tabelle 7). Bei 600 Grad erhalt man ein reines Cu_3P-Diagramm ("Cu_3P" mit P-Überschuss).

$$Cu_3(PO_4)_2 \xrightarrow{<300^\circ} 2\,Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3$$
$$2\,Cu + Cu^{I}PO_3 + HPO_3 \xrightarrow{>300^\circ} Cu_3P + HPO_3 \text{ (entweicht teilweise)}$$
$$\xrightarrow{>300^\circ} \text{Gemisch von "}Cu_3P\text{" und } CuP_2$$
$$3\,CuP_2 \xrightarrow[\text{Zersetzung}]{600^\circ} Cu_3P + 5\,P$$

$Cu_2P_2O_7$ (Tabelle 6): Die Reduktion verlauft analog wie bei den anderen Phosphaten (bezüglich der Endprodukte siehe Tab. 7).

$$3\,Cu_2P_2O_7 \xrightarrow{<300^\circ} 3\,Cu + 3\,Cu^{I}PO_3 + 3\,HPO_3$$
$$3\,Cu + 3\,Cu^{I}PO_3 + 3\,HPO_3 \xrightarrow{>300^\circ} 2\,Cu_3P + 4\,HPO_3$$
$$\xrightarrow{>300^\circ} \text{Gemisch aus "}Cu_3P\text{" und } CuP_2$$
$$3\,CuP_2 \xrightarrow[\text{Zersetzung}]{600^\circ} Cu_3P + 5\,P$$

Tabelle 1 ("$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$"; H_2 mit 10 l/h).

Temp.	Dauer	Aussehen, Bemerkungen	Diagramm
250°	30 '	fast nicht verändert	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$, Cu schwach
250°	1 h	braun	" , "
250°	10 h	rotbraun, schw. hygr.	" schw. , Cu, $Cu_2P_4O_{12}$
400°	30 '	dunkelgrau, schw. hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
400°	1 h	grau, " "	", " " , Cu_3P schw.
400°	6 h	graues Pulver	Cu_3P
600°	5 '	rotbraun, schw. hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
600°	1 h	braun, " "	", Cu_3P
600°	8 h	graues Pulver	Cu_3P

Tabelle 2 ($Cu_2P_4O_{12}$; H_2 mit 10 l/h).

Temp.	Dauer	Aussehen, Bemerkungen	Diagramm
350°	1 h	fast nicht verändert	$Cu_2P_4O_{12}$, Cu schw.
350°	6 h	grau, stark hygr.	Cu schw., Cu_3P
400°	30 '	" , hygr., Ablagerung von HPO_3	$Cu_2P_4O_{12}$, Cu, Cu_3P schw.
400°	2 h	" , st. hygr., " " "	Cu_3P, CuP_2 schw.
400°	50 h	dunkelgrau, " " "	Cu_3P, CuP_2
500°	15 '	grau, hygr., " " "	$Cu_2P_4O_{12}$ schw., Cu schw.
500°	1 h	" , " , " " "	Cu schw., Cu_3P
500°	8 h	graues Pulver, " " "	Cu_3P, CuP_2
600°	5 '	hellgrau, hygr., " " " und P	$Cu_2P_4O_{12}$, Cu schw.
600°	90 '	grau, " , " " " " "	Cu_3P, CuP_2
600°	10 h	graues Pulver, " " " " "	Cu_3P, CuP_2 schw.

Tabelle 3 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$; H_2 mit 10 l/h).

Temp.	Dauer	Aussehen, Bemerkungen	Diagramm
280°	8 h	graubraun, schw. hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
400°	15 '	rotbraun, " "	", " "
400°	90 '	dunkelgrau, hygr.	", " "
400°	25 h	graues Pulver	Cu_3P
600°	5 '	rotbraun, schw. hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
600°	1 h	grau, hygr.	", Cu_3P
600°	8 h	graues Pulver	Cu_3P

Tabelle 4 ($Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$; H_2 mit 10 l/h).

Temp.	Dauer	Aussehen, Bemerkungen	Diagramm
280°	8 h	braun, schw. hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
400°	15 '	rotbraun, hygr.	", " "
400°	90 '	grau, "	", Cu_3P
400°	40 h	graues Pulver	Cu_3P, CuP_2 schw.
600°	20 '	braun, hygr., Ablagerung von HPO_3 u. P	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
600°	2 h	grau, " , " " " " "	", Cu_3P
600°	8 h	graues Pulver, " " " " "	Cu_3P

Tabelle 5 ($Cu_3(PO_4)_2$; H_2 mit 10 l/h).

Temp.	Dauer	Aussehen, Bemerkungen	Diagramm
280°	8 h	grau, schw. hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$ schw.
400°	15 '	rotbraun, hygr.	", " "
400°	90 '	hellgrau, " , Ablagerung von HPO_3	", Cu_3P, CuP_2 schw.
400°	40 h	graues Pulver, " " "	Cu_3P, CuP_2
600°	20 '	hellgrau, hygr., " " " u. P	Cu, Cu_3P schw.
600°	4 h	graues Pulver, " " " " "	Cu_3P, CuP_2 schw.
600°	8 h	" " , " " " " "	Cu_3P

Tabelle 6 ($Cu_2P_2O_7$; H_2 mit 10 l/h).

Temp.	Dauer	Aussehen, Bemerkungen	Diagramm
280°	8 h	grau, hygr.	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$
400°	30 '	" , " , Ablagerung von HPO_3	", "
400°	2 h	" , " , " " "	", Cu_3P, CuP_2 schw.
400°	70 h	graues Pulver, " " "	Cu_3P, CuP_2
600°	5 '	grau, hygr., " " " u. P	Cu, $Cu_2P_4O_{12}$
600°	90 '	braun, " , " " " " "	", Cu_3P schw.
600°	6 h	graues Pulver, " " " " "	Cu_3P, CuP_2 schw.
600°	10 h	" " , " " " " "	Cu_3P

g) Analytische Untersuchungen: Die durch Reduktion von Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$ mit H_2 erhaltenen Phosphide haben alle ein graues, schwach metallisch glänzendes Aussehen. Da bei einigen Substanzen während der Reduktion eine Austragung von HPO_3 und elementarem Phosphor erfolgte, wurden die Endprodukte analytisch untersucht und ihre Zusammensetzung bestimmt.

Tabelle 7

Ausgangssubstanz	Reduk. Temp.	Dauer	Zusammensetzung	Diagramm
"$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$"	600°	8 h	$CuP_{0,33}$	Cu_3P
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$	600°	8 h	$CuP_{0,40}$	Cu_3P
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$	400°	40 h	$CuP_{0,50}$	Cu_3P, CuP_2 schw.
"	600°	8 h	$CuP_{0,41}$	Cu_3P
$Cu_3(PO_4)_2$	400°	40 h	$CuP_{0,63}$	Cu_3P, CuP_2
"	600°	8 h	$CuP_{0,43}$	Cu_3P
$Cu_2P_2O_7$	400°	70 h	$CuP_{0,90}$	Cu_3P, CuP_2
"	600°	10 h	$CuP_{0,44}$	Cu_3P
$Cu_2P_4O_{12}$	400°	50 h	$CuP_{1,76}$	Cu_3P, CuP_2
"	600°	10 h	$CuP_{0,49}$	Cu_3P, CuP_2 schw.

Wie man sieht, hängt die Zusammensetzung der einzelnen Phosphidgemische ausser vom Ausgangsprodukt auch stark von der Reduktionstemperatur und der Reduktionsdauer ab. Bei den phosphorreichen Verbindungen wird bei 400° schon merklich HPO_3 ausgetragen.

Ein Vergleich zwischen der analytisch gefundenen Zusammensetzung und dem auftretenden Röntgendiagramm zeigt, dass das Cu_3P in Richtung Phosphor eine Phasenbreite besitzt, die - unter Berücksichtigung der röntgenographischen Nachweisempfindlichkeit - bis etwa zu einer Zusammensetzung $CuP_{0,45}$ reicht.

Die von Hutter l.c. gefundene grosse Phasenbreite des CuP_2 in Richtung Cu konnte nicht bestätigt werden. Ein Präparat der Zusammensetzung $CuP_{1,76}$ zeigte bereits ausgeprägte Cu_3P-Reflexe.

Zusammenfassung.

1) Im Rahmen einer Untersuchung des Systems $CuO-P_2O_5-H_2O$ wurden die Verbindungen "$Cu(H_2PO_4)_2 \cdot aq$", "$3Cu_2P_2O_7 \cdot H_4P_2O_7$", $CuHPO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$-TTM, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuO$ und "$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3CuO$" neu aufgefunden und mittels ihres Röntgendiagrammes charakterisiert.

Bei den ebenfalls röntgenographisch nachgewiesenen Phasen "$Cu_2P_2O_7 \cdot 3,7H_2O$" (I) und (II) handelt es sich möglicherweise um die schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen $Cu_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ und $Cu_2P_2O_7 \cdot 3,6H_2O$.

Auch für einen Teil der schon bekannten Verbindungen dieses Systems ($CuHPO_4 \cdot H_2O$, $Cu_2P_2O_7$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$) wurden die d- und I-Werte bestimmt, da sich in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben finden.

Die Verbindungen $Cu(H_2PO_4)_2$ und $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ liessen sich im Gegensatz zu Literaturangaben röntgenographisch nicht auffinden.

2) Durch röntgenographische Intensitätsmessungen an Präparaten aus $Cu_3(PO_4)_2$ mit überschüssigem $Cu_3(PO_4)_2 \cdot CuO$ bzw. $Cu_2P_2O_7$ wurde die Zusammensetzung des $Cu_3(PO_4)_2$ sichergestellt.

3) Bei der Reduktion von Verbindungen des Systems $CuO-P_2O_5$ mit H_2 entstehen als röntgenographisch nachweisbare Zwischenstufen nur Cu und $Cu_2P_4O_{12}$. Daneben bilden sich höchstwahrscheinlich noch die auch von Hutter l.c. in Betracht gezogenen, röntgenographisch aber nicht fassbaren Verbindungen HPO_3 und Cu^IPO_3.

Die vollständige Reduktion liefert, entsprechend dem Cu/P-Verhältnis der Ausgangssubstanzen, Cu_3P oder Gemische aus Cu_3P und CuP_2. Dabei entweicht - je nach den Reaktionsbedingungen - HPO_3 und Phosphor. Reines CuP_2 liess sich daher auf dem Reduktionswege nicht herstellen.

Literaturangaben.

1) P. Royen und J. Korinth,
Z. anorg. allg. Chem. 291 (1957), 227

2) J. Korinth und P. Royen,
Z. anorg. allg. Chem. 313 (1961), 121

3) J. Hutter,
Ann. Chim. (12) 8 (1953), 450

4) K. R. Andress, W. Gehring und K. Fischer,
Z. anorg. allg. Chem. 260 (1949), 331

5) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn und L. K. Frevel,
Ind. engg. Chem. anal. Ed. 10 (1938), 457

6) O. Glemser,
Angew. Chem. 73 (1961), 785

7) H. Lehmann, "Die Differentialthermoanalyse"
1. Beiheft der Tonindustriezeitung

8) H. H. Willard und N. H. Furman,
Grundlagen der quantitativen Analyse
Springer-Verlag, Wien 1950

9) G. O. Müller,
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse
Hirzel-Verlag, Leipzig 1954

10) J. Korinth,
Dissertation, Frankfurt/M. 1960

11) F. Ephraim und C. Rosetti,
Helv. chim. acta 12 (1929), 1025

12) H. Basset und W. L. Bedwell,
J. Chem. Soc. 1933, 871

13) H. Guerin und H. Kozicki,
Bull. soc. chim. 18 (1951), 606

14) H. Guerin und H. Kozicki,
Bull. soc. chim. 19 (1952), 782

15) H. Guerin und H. Kozicki,
Compt. rend. 235 (1952), 52

16) F. A. H. Schreinemakers,
Z. phys. Chem. 11 (1893), 75

17) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Achte Auflage (1961) Kupfer, Teil B

18) E. Thilo und I. Grunze,
Z. anorg. allg. Chem. 290 (1957), 209

19) R. Ruer und J. Kuschmann,
Z. anorg. allg. Chem. 154 (1926), 69

20) R. Willstätter,
Ber. 57 (1924), 1082

21) H. Lux, Anorganisch-Chemische Experimentierkunst
Barth-Verlag, Leipzig 1954

22) R. Maddrell,
Lieb. Ann. 61 (1847), 53

23) T. Fleitmann,
Lieb. Ann. 65 (1848), 304

24) F. Warschauer,
Z. anorg. allg. Chem. 36 (1903), 137

25) A. Glatzel,
Dissertation, Würzburg 1880

26) E. Thilo und R. Rätz,
Z. anorg. allg. Chem. 260 (1949), 255

27) P. Nylen,
Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 30

28) E. Steger und A. Simon,
Z. anorg. allg. Chem. 294 (1958), 1

29) E. Steger,
Z. anorg. allg. Chem. 294 (1958), 146

30) H. Basset und W. L. Bedwell,
J. Chem. Soc. 1933, 854

31) C. Guillemin,
Bull. soc. franc. mineral. 76 (1956), 219

32) A. Schwarzenberg,
Lieb. Ann. 65 (1848), 133

33) J. H. Gladstone,
J. Chem. Soc. 20 (1867), 435

34) C. N. Pahl,
Ofvers. Akad. Stockholm 30 (1873), 29

35) K. B. Yatsimirskii und V. P. Vasilev,
J. Anal. Chem. (UdSSR) 11 (1956), 573

36) T. P. McCutcheon und S. Raymond,
J. Am. Soc. 69 (1947), 276

37) H. Basset und W. L. Bedwell,
J. Chem. Soc. 1936, 1412

38) W. Stollenwerk und A. Bäurle,
Z. anal. Chem. 77 (1929), 81

39) C. Rammelsberg,
Pogg. Ann. 68 (1846), 383

40) A. Metzner,
Lieb. Ann. 149 (1869), 66

41) H. Debray,
Ann. chim. phys. 61 (1861), 419

42) E. Mitscherlich,
Pogg. Ann. 55 (1841), 95

43) J. Steinschneider,
Dissertation, Halle a.d.S. 1890

44) W. Rathje,
Ber. 74 (1941), 357

45) C. Duval und J. Lecomte,
Bull. soc. chim. 1947, 101

46) A. Miller und C. H. Wilkins,
Anal. Chem. 24 (1952), 1253

47) A. Miller u. a.
Spectrochim. Acta 16 (1960), 135

48) F. Willaume und O. Binder,
Compt. rend. 204 (1937), 1361

49) J. M. Mays,
Phys. Rev. 108 (1957), 1090

50) H. Brenneis,
Diplomarbeit, Frankfurt/M. 1960

51) H. P. Klug,
Anal. Chem. 25 (1953), 704

52) L. Alexander und H. P. Klug,
Anal. Chem. 20 (1948), 886

53) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen
Springer-Verlag 1958

54) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Springer-Verlag 1958

55) H. Strunz,
Z. Krist. 101 (1939), 496

56) C. Friedel und E. Sarasin,
Bull. soc. franc. mineral. 2 (1879), 157

57) H. Heritsch,
Z. Krist. 102 (1940), 1

58) R. M. Caven und A. Hill,
J. Soc. Chem. Ind. 16 (1897), 29

59) L. G. Berry,
Amer. Mineral. 35 (1950), 365

60) E. Heyn und O. Bauer,
Z. anorg. allg. Chem. 52 (1907), 129

61) H. Haraldsen,
Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 337

62) H. Rose,
Pogg. Ann. 24 (1832), 295

63) F. A. Abel,
J. Chem. Soc. 18 (1865), 249

64) V. Auger,
Compt. rend. 144 (1907), 199

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Paul R o y e n,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, danke ich ergebenst für die mannigfaltigen Anregungen zu dieser Arbeit sowie für die mir vielfach zuteil gewordene verständnisvolle Förderung.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle Herrn H. Lehmann - Dronnke für die Ausführung der thermogravimetrischen Messungen und der Differential-Thermo-Analysen (DTA) herzlich danken.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e.V.) danke ich für die Mittel und Geräte zur Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Am 30. März 1935 wurde ich, Hermann Ludwig Brenneis, als Sohn des Bundesbahnobersekretärs i.R. Philipp Brenneis und seiner Ehefrau Margarete, geb. Trageser, in Dettingen/Main als drittes Kind geboren. Ab September 1941 besuchte ich die Volksschule in Dettingen am Main und ab September 1946 die Oberrealschule für Jungen in Aschaffenburg, wo ich Juli 1954 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1954/55 begann ich an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt/Main das Studium der Chemie, legte im November 1957 das Diplomchemiker-Vorexamen ab und bestand im Dezember 1959 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich in der Zeit von Januar 1960 bis September 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main an.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Wintersemester 1960/61 ebenfalls im Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Professor Dr. P. Royen und beendete sie im Sommersemester 1962.